

Universidade Nova de Lisboa

Faculdade de Ciências e Tecnologias

Departamento de Ciências e Engenharia do Ambiente

**CONTRIBUIÇÃO PARA O ESTUDO DA INFLUÊNCIA DA
DIMETILACETAMIDA SOBRE A BIODEGRADABILIDADE
AERÓBIA DE ÁGUAS RESIDUAIS**

ANA Sofia Caldas Neto Pereira GRAÇA

Dissertação apresentada na Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa para obtenção do grau de Mestre em Engenharia do Ambiente, perfil de Engenharia Sanitária

Orientador: Professora Doutora Maria da Conceição C. Raimundo dos Santos

LISBOA

2010

Agradecimentos

A elaboração desta dissertação de mestrado só foi possível graças à colaboração e apoio de diversas pessoas às quais quero manifestar os meus mais sinceros agradecimentos:

Em primeiro lugar à Professora Doutora Maria da Conceição C. Raimundo dos Santos, minha Orientadora de dissertação de Mestrado, pela oportunidade de realizar este trabalho e do que com ele aprendi, pelo empenho, rigor e paciência que sempre demonstrou e com que me apoiou e exigiu ao longo de todo o trabalho e por todos os conhecimentos que me transmitiu, bem como pelo voto de confiança para realizar este trabalho.

À Sr.^a D^a Luísa, Sr.^a D^a Adélia e Eng.^a “Nani” pelo caloroso acolhimento, por todo o apoio, acompanhamento e disponibilidade para esclarecimento de dúvidas na fase de laboratório, especialmente quando pequenos contratempos ocorreram, e por todos os ensinamentos e experiências que me passaram.

À minha companheira de longos “martírios” Marta por todo o companheirismo, apoio e ajuda ao longo de todo este trabalho, pelos sorrisos e partilhas de desespero que ajudaram a animar e a dar alento para se prosseguir o trabalho.

Aos meus colegas e amigos mas em especial à Joana, Martinha, Marta, Ideias, Fanti e Pereira que sempre tiveram uma palavra de apoio para todos os momentos fosse de alegria ou de nervosismo e desde sempre aturaram o bom e o mau-humor sem se chatearem.

Aos meus pais e irmão, por todo o vosso amor, carinho e confiança em mim, sem vocês não era possível. A toda a minha família por todo o apoio e educação que sempre me têm dado.

A todos, muito obrigada!

Resumo

O presente trabalho tem como objectivo a avaliação da influência da dimetilacetamida (DMAC) existente em efluentes da indústria de produção de fibras sintéticas, nomeadamente de fibras acrílicas, sobre a biodegradabilidade de águas residuais. Para tal, utilizou-se o método da *OCDE – Zahn-Wellens/EMPA* Test em que se analisou o efeito da substância isoladamente e em mistura com outros compostos que constituem tais efluentes como a dimetilamina (DMA) e o acrilonitrilo (AN).

Os resultados dos testes de biodegradabilidade indicaram que a DMAC era biodegradável para concentrações ente 50 mg/L e 500 mg/L, sendo mais dificilmente biodegradável para concentrações de 1 000 mg/L e 2 000 mg/L. Em concentrações de 3 000 mg/L este composto foi muito dificilmente biodegradável.

Os testes de biodegradabilidade das misturas de DMAC com DMA, compostas pelas concentrações de 50 mg/L de DMAC com 15 mg/L de DMA; 100 mg/L de DMAC com 30 mg/L de DMA; 1 000 mg/L de DMAC com 15 mg/L de DMA; 3 000 mg/L de DMAC com 30 mg/L de DMA, bem como os ensaios de biodegradabilidade das misturas de DMAC com AN, cujas concentrações estudadas foram 25 mg/L de DMAC com 2 mg/L de AN; 1 000 mg/L de DMAC com 20 mg/L de AN; 3 000 mg/L de DMAC com 50 mg/L de AN indicaram que as misturas que contém a concentração de 3 000 mg/L de DMAC eram dificilmente biodegradáveis, enquanto que as restantes, que apresentam concentrações menores de DMAC, foram mais facilmente biodegradadas.

No caso dos testes de biodegradabilidade realizados para o conjunto dos três compostos, cujas misturas continham as concentrações de 25 mg/L de DMAC com 7,5 mg/L de DMA e 2 mg/L de AN; 500 mg/L de DMAC com 7,5 mg/L de DMA e 20 mg/L de AN; 1 500 mg/L de DMAC com 15 mg/L de DMA e com 50 mg/L de AN evidenciou-se que todas as misturas eram biodegradáveis.

Palavras-chaves: Águas residuais industriais, fibras acrílicas, testes de biodegradabilidade, dimetilacetamida (DMAC), dimetilamina (DMA), acrilonitrilo (AN).

Abstract

This study aims to evaluate the influence of dimethylacetamide (DMAC) existing in effluents of industry production of synthetic fibers, including acrylic, on the biodegradability of wastewater. To this end we used the *OCDE – Zahn-Wellens/EMPA* Test which analyzed the effect of the substance alone and in combination with other compounds presents in effluents such as dimethylamine (DMA) and acrylonitrile (AN).

The results of biodegradability tests showed that the DMAC is biodegradable at concentrations among 50 mg/L and 500 mg/L, being more hardly biodegradable at concentrations of 1 000 mg/L and 2 000 mg/L. For concentrations of 3 000 mg/L this compound is very hardly biodegradable.

The biodegradability tests of mixtures of DMAC with DMA, composed by concentrations of 50 mg/L DMAC + 15 mg/L DMA; 100 mg/L DMAC + 30 mg/L DMA; 1 000 mg/L DMAC +15 mg/L DMA; 3 000 mg/L DMAC + 30 mg/L DMA, as well as the biodegradability tests of mixtures of DMAC with AN, whose concentrations studied were 25 mg/L DMAC + 2 mg/L AN; 1 000 mg/L DMAC + 20 mg/L AN; 3 000 mg/L DMAC + 50 mg/L AN indicated that mixtures containing a concentration of 3 000 mg/L DMAC are hardly biodegradable, whereas those with lower concentrations are more easily biodegraded.

In the case of biodegradability tests performed for all three compounds, which contains mixtures at concentrations of 25 mg/L DMAC +7,5 mg/L DMA + 2 mg/L AN; 500 mg/L DMAC + 7,5 mg/L DMA + 20 mg/L AN; 1 500 mg/L DMAC + 15 mg/L DMA + 50 mg/L AN shows that all blends are biodegradable.

Keywords: Industrial wastewater, acrylic fibers, biodegradability tests, dimethylacetamide (DMAC), dimethylamine (DMA), acrylonitrile (AN).

Acrónimos

AN – Acrilonitrilo

CBO – Carência bioquímica de oxigénio

CI – Carbono inorgânico

CO – Carbono orgânico

COD – Carbono orgânico dissolvido

COT – Carbono orgânico total

CQO – Carência química de oxigénio

CT – Carbono total

CTD – Carbono total dissolvido

DMA – Dimetilamina

DMAC – Dimetilacetamida

ETAR – Estação de tratamento de águas residuais

SST – Sólidos suspensos totais

Índice de Matérias

I.	Introdução	1
II.	Objectivo	1
III.	Estado de arte	2
III.1.	Dimetilacetamida (DMAC).....	2
III.2.	A produção de fibras	4
III.2.1.	Fibras têxteis	4
III.2.1.1.	Fibras Naturais.....	5
III.2.1.2.	Fibras não naturais	6
III.2.1.3.	Fibras não naturais – O início	6
III.2.1.4.	O mercado na actualidade	8
III.2.2.	Fibras acrílicas	10
III.2.2.1.	Processo de fabrico	10
III.3.	Outros reagentes utilizados	11
III.3.1.	Acrilonitrilo (AN).....	11
III.3.2.	Dimetilamina (DMA).....	14
III.4.	Caracterização das águas residuais da indústria de fibras acrílicas	16
III.4.1.	Pré-tratamento de águas residuais industriais	17
III.5.	Avaliação de biodegradabilidade	18
IV.	Metodologia	21
IV.1.	Método OCDE Zahn-Wellen/EMPA Test	21
IV.1.1.	Preparação do inoculo	22
IV.1.2.	Ensaio de Biodegradabilidade	23
IV.1.2.1.	Ensaio de biodegradabilidade: Dimetilacetamida (DMAC)	24
IV.1.2.2.	Ensaio de biodegradabilidade: Mistura Dimetilacetamida (DMAC) com Dimetilamina (DMA).....	25
IV.1.2.3.	Ensaio de Biodegradabilidade: Mistura Dimetilacetamida (DMAC) com Acrilonitrilo (AN).....	27
IV.1.2.4.	Ensaio de biodegradabilidade: Mistura Dimetilacetamida (DMAC) com Dimetilamina(DMA) e Acrilonitrilo(AN)	28
IV.2.	Avaliação da biodegradabilidade	29
IV.2.1.	Sólidos suspensos totais (SST)	29
IV.2.2.	Carbono orgânico dissolvido (COD)	31

V.	Resultados	33
V.1.	Ensaio com Dimetilacetamida (DMAC)	33
V.1.1.	Evolução do carbono total dissolvido (CTD), carbono orgânico dissolvido (COD) e biomassa (SST).....	34
V.1.2.	Percentagem de remoção de carbono orgânico dissolvido (COD).....	38
V.2.	Ensaio com Dimetilacetamida (DMAC) e Dimetilamina (DMA)	40
V.2.1.	Evolução do carbono total dissolvido (CTD), carbono orgânico dissolvido (COD) e biomassa (SST).....	41
V.2.2.	Percentagem de remoção de carbono orgânico dissolvido (COD).....	43
V.3.	Ensaio com Dimetilacetamida (DMAC) e Acrilnitrilo (AN)	45
V.3.1.	Evolução do carbono total dissolvido (CTD), carbono orgânico dissolvido (COD) e biomassa (SST).....	46
V.3.2.	Percentagem de remoção de carbono orgânico dissolvido (COD).....	48
V.4.	Ensaio com Dimetilacetamida (DMAC), Dimetilamina (DMA) e Acrilnitrilo (AN)	50
V.4.1.	Evolução do carbono total dissolvido (CTD), carbono orgânico dissolvido (COD) e biomassa (SST).....	51
V.4.2.	Percentagem de remoção de carbono orgânico dissolvido (COD).....	53
V.5.	Análise comparativa	55
VI.	Conclusões.....	58
VII.	Proposta de trabalho futuro.....	60
VIII.	Bibliografia.....	61
Anexos:		
A.	Ensaio DMAC.....	63
B.	Ensaio DMAC + DMA.....	64
C.	Ensaio DMAC + AN	65
D.	Ensaio DMAC + DMA + AN	66

Índice de figuras

Figura III.1 – Classificação das fibras têxteis	5
Figura III.2 - Consumo global de fibras.....	9
Figura III.3- Produção de fibras acrílicas	10
Figura III.4 - Estrutura do acrilonitrilo	11
Figura III.5 - Degradação do acrilonitrilo pelas bactérias em condições aeróbias.....	13
Figura III.6 - Degradação da DMA por bactérias em condições aeróbias	15
Figura III.7 - Degradação da DMA por bactérias em condições anaeróbias	15
Figura IV.1- Soluções (A, B, C e D) utilizadas para preparação meio mineral	22
Figura IV.2 - Lamas em arejamento para preparação de inoculo	22
Figura IV.3 - Ensaio em câmara termoestabilizada em arejamento	23
Figura IV.4 – Balança de precisão <i>Mettler Toledo</i>	30
Figura IV.5 – Estufa <i>MEMMERT U30</i>	30
Figura IV.6 - Excicador	30
Figura V.1- Variação ao longo do tempo das concentrações de carbono total dissolvido (CTD) e carbono orgânico dissolvido (COD) nos ensaios com 50 mg/L (C1), 100 mg/L (C2) e 500 mg/L (C5) de DMAC	34
Figura V.2 - Variação ao longo do tempo das concentrações de carbono total dissolvido (CTD) e carbono orgânico dissolvido (COD) nos ensaios com 1 000 mg/L (C3), 2 000 mg/L (C6) e 3 000 mg/L (C4) de DMAC.....	34
Figura V.3 - Variação ao longo do tempo da concentração de sólidos suspensos totais (SST) nos ensaios com 50 mg/L (C1), 100 mg/L (C2), 500 mg/L (C5), 1 000 mg/L (C3), 2 000 mg/L (C6) e 3 000 mg/L (C4) de DMAC.....	35
Figura V.4 - Evolução da percentagem de remoção de carbono orgânico dissolvido (COD) para os ensaios de 50 mg/L (C1), 100 mg/L (C2), 500 mg/L (C5), 1 000 mg/L (C3), 2 000 mg/L (C6) e 3 000 mg/L (C4) de DMAC.....	38
Figura V.5 - Variação ao longo do tempo das concentrações de carbono total dissolvido (CTD) e carbono orgânico dissolvido (COD) nos ensaios com 50 mg/L DMAC + 15 mg/L DMA (DD1) e 100 mg/L DMAC + 30 mg/L DMA (DD2)	41

Figura V.6 - Variação ao longo do tempo das concentrações de carbono total dissolvido (CTD) e carbono orgânico dissolvido (COD) nos ensaios com 1 000 mg/L DMAC + 15 mg/L DMA (DD3) e 3 000 mg/L DMAC + 30 mg/L DMA (DD4)	41
Figura V.7 - Variação ao longo do tempo das concentrações de sólidos suspensos totais (SST) nos ensaios com 50 mg/L DMAC + 15 mg/L DMA (DD1), 100 mg/L DMAC + 30 mg/L DMA (DD2), 1 000 mg/L DMAC + 15 mg/L DMA (DD3) e 3 000 mg/L DMAC + 30 mg/L DMA (DD4)	42
Figura V.8 - Variação ao longo do tempo da percentagem de remoção de carbono orgânico dissolvido (COD) nos ensaios com 50 mg/L DMAC + 15 mg/L DMA (DD1), 100 mg/L DMAC + 30 mg/L DMA (DD2), 1 000 mg/L DMAC + 15 mg/L DMA (DD3) e 3 000 mg/L DMAC + 30 mg/L DMA (DD4)	43
Figura V.9 - Variação ao longo do tempo das concentrações de carbono total dissolvido (CTD) e carbono orgânico dissolvido (COD) nos ensaios com 1 000 mg/L DMAC + 20 mg/L AN (DA1) e 3 000 mg/L DMAC + 50 mg/L AN (DA2)	46
Figura V.10 - Variação ao longo do tempo das concentrações de carbono total dissolvido (CTD) e carbono orgânico dissolvido (COD) nos ensaios com 25 mg/L DMAC + 2 mg/L AN (DA3)	46
Figura V.11 - Variação ao longo do tempo das concentrações de sólidos suspensos totais (SST) nos ensaios com 1 000 mg/L DMAC + 20 mg/L AN (DA1), 3 000 mg/L DMAC + 50 mg/L DMA (DA2) e 25 mg/L DMAC + 2 mg/L AN (DA3)	47
Figura V.12 - Variação ao longo do tempo da remoção percentual de carbono orgânico dissolvido (COD) nos ensaios com 1 000 mg/L DMAC + 20 mg/L AN (DA1), 3 000 mg/L DMAC + 50 mg/L DMA (DA2) e 25 mg/L DMAC + 2 mg/L AN (DA3)	48
Figura V.13 - Variação ao longo do tempo das concentrações de carbono total dissolvido (CTD) e carbono orgânico dissolvido (COD) nos ensaios com 500 mg/L DMAC + 7,5 mg/L DMA + 20 mg/L AN (DDA2) e 1 500 mg/L DMAC + 15 mg/L DMA + 50 mg/L AN (DDA3)	51
Figura V.14 - Variação ao longo do tempo das concentrações de carbono total dissolvido (CTD) e carbono orgânico dissolvido (COD) nos ensaios com 25 mg/L DMAC + 7,5 mg/L DMA + 2 mg/L AN (DDA1)	51
Figura V.15 - Variação ao longo do tempo das concentrações de sólidos suspensos totais (SST) nos ensaios 25 mg/L DMAC + 7,5 mg/L DMA + 2 mg/L AN (DDA1), 500 mg/L DMAC + 7,5 mg/L DMA + 20 mg/L AN (DDA2) e 1 500 mg/L DMAC + 15mg/L DMA + 50 mg/L AN (DDA3)	52
Figura V.16 - Variação ao longo do tempo da remoção percentual de carbono orgânico dissolvido (COD) nos ensaios 25 mg/L DMAC + 7,5 mg/L DMA + 2 mg/L AN (DDA1), 500 mg/L DMAC + 7,5 mg/L DMA + 20 mg/L AN (DDA2) e 1 500 mg/L DMAC + 15mg/L DMA + 50 mg/L AN (DDA3)	53

Índice de tabelas

Tabela III.1 – Consumo mundial de fibras e população mundial	9
Tabela IV.1 - Composição das soluções constituintes do meio mineral	22
Tabela IV.2 - Composição ensaios biodegradabilidade DMAC, Fase 1	25
Tabela IV.3 - Composição ensaios biodegradabilidade DMAC, Fase 2	25
Tabela IV.4 - Composição ensaios biodegradabilidade Mistura DMAC + DMA, Fase 1	26
Tabela IV.5 - Composição ensaios biodegradabilidade Mistura DMAC + DMA, Fase 2	26
Tabela IV.6 - Composição ensaios biodegradabilidade Mistura DMAC + AN, Fase 1	28
Tabela IV.7 - Composição ensaios biodegradabilidade Mistura DMAC + AN, Fase 2	28
Tabela IV.8 - Composição ensaios biodegradabilidade Mistura DMAC + DMA + AN, Fase1	29
Tabela V.1- Especificação das concentrações de DMAC teóricas, de carbono orgânico dissolvido teóricas e de carbono orgânico dissolvido iniciais para os ensaios de DMAC e para os ensaios de controlo (EB).....	33
Tabela V.2 - Taxas de remoção de carbono orgânico dissolvido para ensaios os de 50 mg/L (C1), 100 mg/L (C2), 500 mg/L (C5), 1 000 mg/L (C3), 2 000 mg/L (C6) e 3 000 mg/L (C4) de DMAC.....	38
Tabela V.3 - Especificação das concentrações de DMAC+DMA teóricas, de carbono orgânico dissolvido teóricas e de carbono orgânico dissolvido inicial para os ensaios de DMAC+DMA e para os ensaios de controlo (EB).....	40
Tabela V.4 - Taxas de remoção de carbono orgânico dissolvido para os ensaios com 50 mg/L DMAC + 15 mg/L DMA (DD1), 100 mg/L DMAC + 30 mg/L DMA (DD2), 1 000 mg/L DMAC + 15 mg/L DMA (DD3) e 3 000 mg/L DMAC + 30 mg/L DMA (DD4)	43
Tabela V.5 - Especificação das concentrações de DMAC+AN, de carbono orgânico dissolvido pretendidas e de carbono orgânico dissolvido inicial para os ensaios de DMAC+AN	45
Tabela V.6 - Taxas de remoção de carbono orgânico para os ensaios com 1 000 mg/L DMAC + 20 mg/L AN (DA1), 3 000 mg/L DMAC + 50 mg/L DMA (DA2) e 25 mg/L DMAC + 2 mg/L AN (DA3)	49
Tabela V.7 - Especificação das concentrações de DMAC+DMA+AN teóricas, de carbono orgânico dissolvido teóricas e de carbono orgânico dissolvido inicial para os ensaios de DMAC+DMA+AN e para os ensaios de controlo (EB).....	50
Tabela V.8 - Taxas de remoção do carbono orgânico dissolvido para os ensaios com 25 mg/L DMAC + 7,5 mg/L DMA + 2 mg/L AN (DDA1), 500 mg/L DMAC + 7,5 mg/L DMA + 20 mg/L AN (DDA2) e 1 500 mg/L DMAC + 15mg/L DMA + 50 mg/L AN (DDA3).....	54

Tabela V.9- Resumo das concentrações de carbono orgânico dissolvido, concentrações estudadas, remoções finais e taxas de remoção para todos os ensaios estudados.....	55
Tabela A.1 – Resultados ao longo do tempo para o carbono total dissolvido (CTD), carbono orgânico dissolvido (COD), sólidos suspensos totais (SST) e remoção percentual de carbono orgânico dissolvido para os ensaios de 50mg/L DMAC (C1) e 100mg/L DMAC (C2)	63
Tabela A.2 - Resultados ao longo do tempo para o carbono total dissolvido (CTD), carbono orgânico dissolvido (COD), sólidos suspensos totais (SST) e remoção percentual de carbono orgânico dissolvido para os ensaios de 500mg/L DMAC (C5) e 1 000mg/L DMAC (C3).....	63
Tabela A.3 - Resultados ao longo do tempo para o carbono total dissolvido (CTD), carbono orgânico dissolvido (COD), sólidos suspensos totais (SST) e remoção percentual de carbono orgânico dissolvido para os ensaios de 2 000mg/L DMAC (C6) e 3 000mg/L DMAC (C4).....	64
Tabela B.1 - Resultados ao longo do tempo para o carbono total dissolvido (CTD), carbono orgânico dissolvido (COD), sólidos suspensos totais (SST) e remoção percentual de carbono orgânico dissolvido para os ensaios de 50mg/L DMAC + 15mg/L DMA (DD1) e 100mg/L DMAC + 30mg/L DMA (DD2).....	64
Tabela B.2 - Resultados ao longo do tempo para o carbono total dissolvido (CTD), carbono orgânico dissolvido (COD), sólidos suspensos totais (SST) e remoção percentual de carbono orgânico dissolvido para os ensaios de 1 000mg/L DMAC + 15mg/L DMA (DD3) e 3 000mg/L DMAC + 30mg/L DMA (DD4)	64
Tabela C.1 - Resultados ao longo do tempo para o carbono total dissolvido (CTD), carbono orgânico dissolvido (COD), sólidos suspensos totais (SST) e remoção percentual de carbono orgânico dissolvido para os ensaios de 1 000mg/L DMAC + 20mg/L AN (DA1) e 3 000mg/L DMAC + 50mg/L AN (DA2)....	65
Tabela C.2 - Resultados ao longo do tempo para o carbono total dissolvido (CTD), carbono orgânico dissolvido (COD), sólidos suspensos totais (SST) e remoção percentual de carbono orgânico dissolvido para os ensaios de 25mg/L DMAC + 2mg/L DMA (DA3)	65
Tabela D.1 - Resultados ao longo do tempo para o carbono total dissolvido (CTD), carbono orgânico dissolvido (COD), sólidos suspensos totais (SST) e remoção percentual de carbono orgânico dissolvido para os ensaios de 25mg/L DMAC + 7,5mg/L DMA + 2mg/L AN (DDA1) e 500mg/L DMAC + 7,5mg/L DMA + 20mg/L AN (DDA2)	66
Tabela D.2 - Resultados ao longo do tempo para o carbono total dissolvido (CTD), carbono orgânico dissolvido (COD), sólidos suspensos totais (SST) e remoção percentual de carbono orgânico dissolvido para os ensaios de 1 500mg/L DMAC + 15mg/L DMA + 50mg/L AN (DDA3)	66

I. Introdução

A água é um bem essencial e escasso, porém muitas são as agressões que sofre. Um dos tipos de agressões deriva de descargas ilegais ou incorrectas feitas no meio receptor de forma indiscriminada. Genericamente estas descargas têm origem em indústrias, cujas águas residuais contêm compostos tóxicos, não sofrendo qualquer tipo de tratamento, ou um tratamento inadequado. Os efluentes industriais genericamente são descarregados para as redes de drenagem dos efluentes urbanos, pois normalmente apresentam uma composição semelhante, no entanto têm que respeitar certos limites relativamente aos caudais que são descarregados e às suas características, de forma a não afectarem a rede de drenagem, nem alterarem as características das águas afluentes ao tratamento. Visto que o desenvolvimento tecnológico e industrial tem tendência a crescer de ano para ano este é um problema de grande importância no meio ambiente.

É por isso importante estudar a biodegradabilidade dos vários efluentes que são descarregados nos meios receptores naturais ou em redes colectoras de águas residuais urbanas, de maneira a ser possível otimizar os sistemas de tratamento e minimizar os efeitos da poluição nos meios receptores.

II. Objectivo

Este trabalho centra-se no estudo do efeito que determinados compostos utilizados em processos produtivos como os das fibras sintéticas, nomeadamente das fibras acrílicas, têm sobre o funcionamento de processos de tratamento biológico de águas residuais. O principal composto estudado foi a dimetilacetamida (DMAC), isolada ou em mistura com a dimetilamina e o acrilonitrilo. É interessante analisar o comportamento das misturas dos compostos pois estes aparecem em simultâneo no efluente, podendo ter influência sobre a biodegradabilidade dos mesmos sendo que este comportamento de biodegradabilidade pode ser diferente consoante o composto se encontrar isolado ou em mistura com os restantes.

III. Estado de arte

III.1. Dimetilacetamida (DMAC)

A dimetilacetamida é um solvente com diversos usos como por exemplo, na produção de produtos fotográficos, cosméticos e farmacêuticos entre outros, porém, para o presente trabalho apenas será focada a sua utilização como solvente para produção das fibras acrílicas, sendo utilizado na fase de produção do xarope, que consiste na dissolução do polímero de acrilonitrilo e acetato de vinilo pelo solvente. Uma vez que o processamento de fibras acrílicas utiliza a melhor tecnologia de recuperação de solvente, a maior parte deste produto é recuperada, desta forma a produção de dimetilacetamida serve apenas para recolocar perdas do solvente durante o processo. (OECD SIDS, 2001)

Este produto é um composto químico que aparece sob a forma de líquido incolor e que se traduz pela seguinte fórmula empírica C_4H_9NO . Este composto manifesta as características seguintes:

- Massa Molar 87,12 g/mol;
- Densidade 0,94 g/cm³;
- Ponto de ebulição 165°C;
- Ponto de solidificação -20°C;
- Solúvel em água;
- Produto inflamável e tóxico.

A dimetilacetamida é produzida através da reacção de ácido acético com a dimetilamina em sistema fechado. (OECD SIDS, 2001)

A DMAC é facilmente absorvida quando ingerida, inalada ou em contacto com a pele.

Através da análise de estudos já efectuados é possível dizer que a DMAC tem uma baixa toxicidade para organismos aquáticos como peixes, bactérias e *daphnias*, sendo as espécies mais sensíveis as algas verdes *Scenedesmus suspicatus*. A OECD SIDS refere que a DMAC tem um baixo potencial para a bioacumulação em espécies aquáticas. (OECD SIDS, 2001)

Para os humanos, a DMAC é classificada como perigosa quando inalada e quando em contacto com a pele de acordo com os critérios da Directiva 67/548 CEE. Este composto apresenta uma toxicidade aguda moderada para todas as formas de exposição. É um irritante da pele e relativamente aos olhos tem um grau de irritação leve a moderado, demonstra também alguns efeitos de toxicidade crónica no fígado e de irritação nas vias respiratórias. Relativamente aos estudos realizados com ratos obtiveram-se resultados de irritações baixas para valores de 40 mg/L enquanto que, quando testadas exposições a 100 mg/L, os resultados foram de toxicidade relacionada com o fígado e as vias respiratórias. (OECD SIDS, 2001)

Existem casos de humanos que demonstram uma clara relação entre insuficiências hepáticas e a exposição ocupacional à DMAC. (OECD SIDS, 2001)

Estudos realizados com ratos através de ingestão de água contaminada com DMAC durante 2 anos e inalação durante 18 meses, demonstraram que o composto não é cancerígeno. Também um estudo epidemiológico concluiu que não há relação entre a exposição à DMAC e a mortalidade derivada de tumores. (OECD SIDS, 2001)

A biodegradabilidade da dimetilacetamida já foi estudada por outros autores, tendo sido utilizados para tal 3 testes.

O primeiro teste corresponde à aplicação do método *Zahn Wellens Test*, em que se utiliza como inoculo lamas activadas de um sistema de tratamento de efluentes industriais. A concentração de DMAC testada foi de 400 mg/L. Através de leituras de carbono orgânico total (COT) observou-se que após 5 dias a degradação do composto era de 96%, sendo desta forma classificado como composto biodegradável. (OECD SIDS, 2001)

O *MIT II Test* foi o segundo teste efectuado, com um inoculo correspondente a lamas activas. Este teste consistiu em adicionar uma concentração de 30 mg/L de DMAC a 100 mg/L de lamas, obtendo-se o resultado de 77% a 83% de degradação após 14 dias, concluindo-se, tal como no anterior, que o composto é biodegradável. (OECD SIDS, 2001)

E por último, o terceiro teste foi o *MITI modified test (I)* com um inóculo de lamas activadas de sistemas de tratamento de efluentes industriais e domésticos. A concentração de DMAC utilizada foi de 100 mg/L sendo que os resultados do teste demonstraram uma degradação de 70% após 28 dias baseado no consumo de oxigénio, concluindo-se assim que o composto é facilmente biodegradável. (OECD SIDS, 2001)

Desta forma, de acordo com os 2 primeiros testes, a DMAC é um composto biodegradável. Porém, de acordo com o terceiro teste, no tempo de 10 dias a sua degradação era de cerca de 60% o que transforma este composto num caso entre completamente biodegradável e facilmente biodegradável. (OECD SIDS, 2001)

III.2. A produção de fibras

III.2.1. Fibras têxteis

As fibras têxteis são elementos filiformes caracterizados por algumas propriedades como, por exemplo, a finura, flexibilidade e um grande comprimento em relação ao diâmetro máximo, ou seja, espessura. É o conjunto de todas as propriedades que torna as fibras têxteis aptas para operações de processamento das quais resultam os fios e os tecidos. (Araújo e Castro, 1987)

Consoante a sua origem as fibras são classificadas como fibras naturais ou como fibras não naturais. As fibras naturais são produzidas pela natureza sob uma forma que as torna aptas para o processamento têxtil e são subdivididas consoante a sua origem, desta forma podem ser de origem animal, vegetal ou mineral. Denominam-se por fibras não naturais aquelas que são produzidas por processos industriais. Estas fibras são ainda agrupadas consoante os processos industriais que lhes dão origem e a sua natureza química, assim podem ser fibras sintéticas ou fibras artificiais (ou regeneradas). (Weinberger, 1996)

Na Figura III.1 é apresentada de forma esquemática a classificação das fibras.

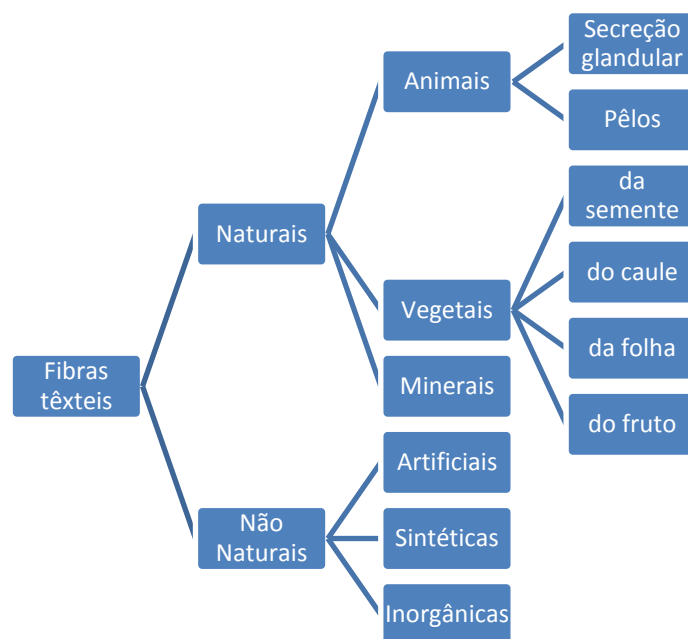


Figura III.1 – Classificação das fibras têxteis (Adaptado de: Araújo e Castro, 1987)

Tanto as fibras naturais como as não naturais, podem ser contínuas (filamentos) ou descontínuas (cortadas). Nas fibras descontínuas o comprimento médio não ultrapassa alguns centímetros enquanto que nas contínuas o comprimento é teoricamente ilimitado, sendo na prática limitado a vários metros consoante os casulos de seda ou a capacidade das embalagens de armazenamento. (Castro, 1984)

III.2.1.1. Fibras Naturais

Conforme evidenciado na Figura III.1 as fibras naturais têm diferentes origens. As fibras de origem animal produzidas por secreção glandular são as sedas. Estas são filamentos contínuos, sendo a mais importante a seda doméstica segregada pela larva do bicho-da-seda, o *Bombyx mori*. Porém existem sedas selvagens produzidas por outros bichos-da-seda que perfuram o casulo dando origem a filamentos cortados, estas denominam-se por sedas cortadas, como por exemplo a seda *tussah*. (Castro, 1984)

Das fibras animais constituídas por pêlos a mais importante é a lã, sendo composta por pêlo do *Ovis aries* (carneiro). Porém, outros animais também produzem pêlos com características têxteis como o iaque, o camelo, o angorá, entre outros. (Castro, 1984)

No que respeita às fibras naturais de origem vegetal provenientes das sementes temos como mais importante o algodão, produzido da semente do algodoeiro *Gossypium*. Relativamente às fibras vegetais provenientes das folhas aparece o abacá e o sisal como as mais usadas. Por fim, como exemplo de fibras de origem vegetal provenientes dos frutos temos o caíro que é a fibra da casca da noz do *Cocos nucífera*. (Castro, 1984)

O amianto é a única fibra natural de origem mineral, obtida a partir de uma rocha fibrosa constituída por silicatos e tem como característica particular resistir totalmente ao fogo. (Castro, 1984)

III.2.1.2. Fibras não naturais

As fibras não naturais são formadas através de processos químicos industriais. Quando produzidas a partir de polímeros naturais transformados por acção de reagentes químicos formam as fibras regeneradas ou artificiais. Por outro lado, quando produzidas por polímeros obtidos por síntese química constituem as fibras sintéticas. As fibras inorgânicas são obtidas a partir de metal ou vidro. (Castro, 1984)

As fibras regeneradas mais utilizadas são a viscose, cupro, acetato, triacetato e moda.

Relativamente às fibras sintéticas estas dividem-se em três grandes grupos: poliamidas, às quais pertence o *nylon*; poliésteres a que pertencem *terylene*, *trevira* e *dacron*; acrílicas, a que pertencem *acrilan*, *courtelle*, *dralon* e *orlon*. Existem ainda outras fibras sintéticas como a clorofibra, elastano, fluorofibra, polietileno, modacrílica, entre outras. (Castro, 1984)

III.2.1.3. Fibras não naturais – O início

Foi em meados do século XVII que surgiu a ideia de produzir fibras não resultantes de processos existentes na natureza. Por esta altura o inglês Robert Hooke, propôs a ideia de se produzir seda de forma artificial, isto é, não resultando da segregação glandular de um insecto. Após 70 anos Reaumur

sugeriu que seria possível produzir fios a partir de uma solução coloidal feita no laboratório. Porém, foi em 1889 que Hilaire de Chardonnet produziu a primeira seda artificial, sendo uma grande inovação científica apresentada nesse ano na Exposição de Paris. Alguns anos mais tarde iniciou-se a produção industrial da seda de *Chardonnet* constituída por nitrocelulose. Após estes desenvolvimentos, na Alemanha, através de Max Fremery e Johannes Urban, produziu-se a celulose cuproamoniaca e em Inglaterra desenvolve-se a viscose, cujo processo industrial só alcança a visibilidade técnica para a produção de raionas (fibras contínuas) e de fibras descontínuas para a cardação e fiação em 1921. (Araújo e Castro, 1987)

Desta forma é possível perceber que a evolução das descobertas que levaram à produção de uma fibra têxtil não natural e industrialmente viável foi um processo longo em que devem ser dados créditos a diversos cientistas franceses, alemães e ingleses.

O início da Química Têxtil reporta-se ao ano de 1828 quando Friedrich Wohler conseguiu a síntese da ureia. Mais tarde com a ideia das macromoléculas como sendo moléculas gigantes formadas por outras moléculas mais pequenas, defendida por Hermann Standinger, nasceu a possibilidade de produção das fibras sintéticas. (Silva, 2002)

Foi através do americano Wallace H. Carothers que foi possível o desenvolvimento teórico e laboratorial da química das macromoléculas, chegando à produção de uma fibra têxtil – *nylon*. Esta fibra foi produzida pela primeira vez em 1935, mas a sua produção industrial apenas teve início em 1940. Esta fibra poliamídica teve um grande impacto no desenvolvimento da indústria têxtil, levando à fabricação de artigos com propriedades até então impensáveis, principalmente de resistência e finura, e assim despertou o interesse para o desenvolvimento de outras fibras sintéticas. (Silva, 2002)

De seguida, em 1942, apareceu a fibra acrílica por intermédio de Herbert Rein, mas a sua comercialização apenas teve início em 1945 com diferentes nomes: na Alemanha como *dralon* através da empresa *BAYER* e nos Estados Unidos como *orlon* através da empresa *DU PONT*. (Araújo e Castro, 1987)

Por sua vez os ingleses John R. Whinfield e James T. Dickson desenvolveram o poliéster. Por último, houve o desenvolvimento das poliolefinas, em Inglaterra, com a empresa *ICI* a fabricar monofilamentos de polietileno, e em Itália o aparecimento do polipropileno. (Silva, 2002)

Desta forma, através destas descobertas ficou concluído o desenvolvimento básico da produção das fibras sintéticas que revolucionaram toda a indústria têxtil devido aos novos processos de transformação que criou, e pelos novos artigos que permitiu produzir criando novas hipóteses de consumo e de satisfação das necessidades dos utentes dos objectos têxteis. (Araújo e Castro, 1987)

III.2.1.4. O mercado na actualidade

É facilmente perceptível que na actualidade os produtos têxteis são muito diversificados e encontram-se extremamente interligados com o nosso quotidiano.

Todos os países possuem indústria têxtil própria e na maior parte dos países industrializados a evolução desta indústria tem tido uma influência bastante significativa na prosperidade geral do país. Porém nas últimas décadas a indústria têxtil sofreu enormes modificações na sua estrutura, devido a dois acontecimentos fundamentais como o rápido desenvolvimento do sector das malhas e o crescimento da utilização de fibras não naturais. (Araújo e Castro, 1987)

Na Tabela III.1 é apresentada a relação entre a utilização de fibras naturais, sendo estas o algodão, lã e seda, e de fibras não naturais e a evolução da população, relação essa traduzida através do consumo *per capita*. Esta tabela evidencia tanto o aumento da população, como o aumento em larga escala do consumo de fibras não naturais contrastando com o aumento mais lento do consumo de fibras naturais. (Araújo e Castro, 1987)

Tabela III.1 – Consumo mundial de fibras e população mundial (Adaptado: Engelhardt, 2009)

Ano	Fibras Naturais (*) (10 ³ toneladas)	Fibras Não Naturais (10 ³ toneladas)	Total (10 ³ toneladas)	População (10 ⁶)	Consumo per capita (kg/capita)
1950	7 723	1 681	9 404	2 560	3.7
1960	11 607	3 367	14 974	3 040	4.9
1970	13 484	8 394	21 878	3 710	5.9
1980	15 227	14 301	29 528	4 460	6.6
1985	17 732	16 259	33 991	4 850	7.0
1990	21 460	19 380	40 840	5 280	7.7
1995	19 600	23 594	43 194	5 690	7.6
2000	21 496	31 147	52 643	6 080	8.7
2005	26 641	39 512	66 153	6 490	10.2
2008	25 171	42 156	67 327	6 750	10.0

(*) algodão, lã e seda

Desta forma, actualmente as fibras sintéticas melhoraram a sua posição relativa no mercado em 63% enquanto que as fibras naturais como o algodão, lã e seda têm uma cota de 37% do mercado têxtil mundial. (Engelhardt, 2009)

A Figura III.2 ilustra o consumo de fibras naturais e não naturais desde a década de 50 até 2008, traduzindo graficamente a tabela anterior (Tabela III.1) de forma a ver a evolução da produção das fibras têxteis.

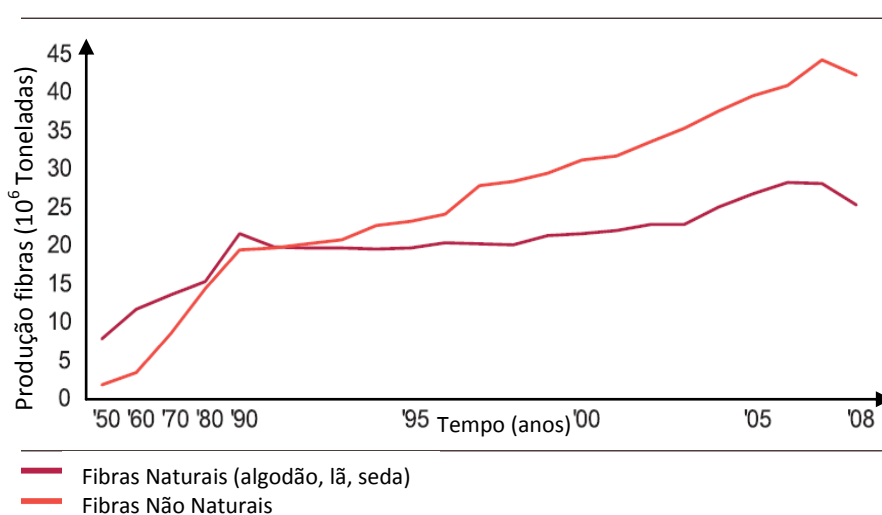


Figura III.2 - Consumo global de fibras (Adaptado: Engelhardt, 2009)

III.2.2. Fibras acrílicas

III.2.2.1. Processo de fabrico

As fibras acrílicas, conforme referido em III.2.1.2, são fibras não naturais sintéticas, constituídas por polímeros obtidos por síntese química. (Castro, 1984)

A produção de fibras acrílicas é efectuada em duas grandes áreas, a área química e a têxtil. Cada uma das áreas pode ser dividida em secções, sendo C1, C2 e C3 as secções pertencentes à área química e, T1 e T2 as secções da área têxtil (Ray *et al.*, 2006). A Figura III.3 apresenta esquematicamente a produção de fibras acrílicas.

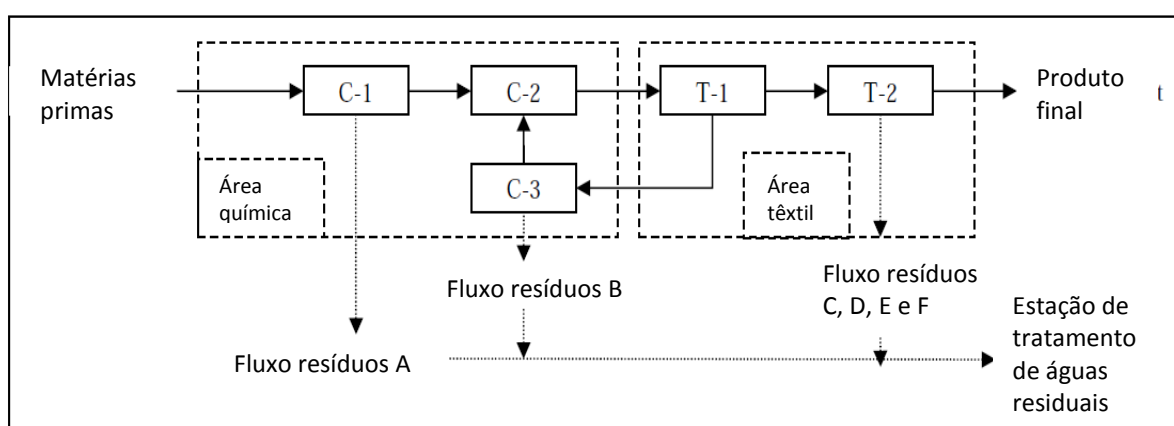


Figura III.3- Produção de fibras acrílicas (Adaptado: Ray *et al.*, 2006)

A secção C1 engloba os processos de mistura e polimerização. Inicialmente há uma mistura dos monómeros do acrilonitrilo, obtido do propileno que tem origem no fraccionamento do petróleo, e do acetato de vinilo, em meio aquoso. A solução resultante é conduzida para a unidade em que ocorre a polimerização. Nesta secção é consumida uma grande quantidade de água para lavar o polímero resultante, sendo gerado um grande volume de água residual. (Ray *et al.*, 2006)

O polímero obtido na secção C1 é encaminhado para a secção C2 onde se pretende obter uma solução polimerizada homogénea e uniforme adequada para a fiação. Nesta secção a utilização de água é praticamente nula pelo que não há descarga de águas residuais. É nesta secção que se utiliza a dimetilacetamida como solvente para a preparação do xarope. (Ray *et al.*, 2006)

A última secção desta área é a secção C3 que é caracterizada por dois processos: a recuperação de solvente e a purificação. A recuperação do solvente ocorre num processo de extracção de solvente molhado, onde se consome um pouco de água e dessa forma é gerado efluente. O solvente extraído é depois purificado. (Ray *et al.*, 2006)

Passando à área têxtil, a primeira secção, T1, é onde ocorre a fiação do xarope proveniente da secção C2, que é refinado por extrusão através de fieiras de aço em que o xarope é obrigado a passar através de vários orifícios, sendo simultaneamente injectada uma corrente de gás ou vapor quente provocando evaporação do solvente e solidificação do polímero em filamentos. O excesso de solvente é reciclado, isto é, reenviado para a secção C3 para ser recuperado e reutilizado no ponto C2. Nesta secção a quantidade de água consumida é insignificante pelo que a quantidade de efluente produzida é pouco significativa. (Ray *et al.*, 2006)

Por último, na secção T2 ocorrem os vários processos mecânicos para conferir força e estabilidade aos feixes de fibras, como a lavagem para extracção do solvente, alongamento, aquecimento e secagem. Após estes processos o produto é embalado. Neste ponto são gerados diversos fluxos de resíduos. (Ray *et al.*, 2006)

III.3. Outros reagentes utilizados

III.3.1. Acrilonitrilo (AN)

O Acrilonitrilo, é um importante monómero utilizado para a produção de fibras acrílicas. É um composto químico que aparece sob forma de um líquido incolor de fórmula química C_3H_3N . Este composto tem as seguintes características (Van Agteren *et al.*, 1998):

- Massa Molar 53,06 g/mol;
- Densidade 0,806 g/cm³;
- Ponto de ebulição 77,3 °C;
- Ponto de solidificação -83,55 °C;
- Solúvel em água e na maioria dos solventes orgânicos;

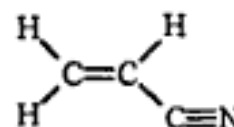


Figura III.4 - Estrutura do acrilonitrilo

(Adaptado: Van Agteren *et al.*, 1998)

- Molécula polar devido ao grupo ciano (CN)
- Produto inflamável, tóxico e cancerígeno.

O acrilonitrilo pode ser preparado em duas etapas, a partir de óxido de etileno e do ácido cianídrico, obtendo-se acrilonitrilo de alta pureza por destilação. Também pode ser obtido, por reacção do acetileno com ácido cianídrico a 85°C ou através da oxidação directa do propileno na presença de amónia, processo conhecido como amoxidação. (Silva, 2002)

Devido ao grupo CN o acrilonitrilo é um composto tóxico para os organismos vivos. A exposição ocupacional a este composto ocorre durante a sua produção e o seu uso no fabrico de outros materiais. O acrilonitrilo é rapidamente absorvido através de todas as formas de exposição e distribuído ao longo dos tecidos. (Long *et al.*, 2002)

Há pouco potencial para a acumulação significativa em qualquer órgão, sendo a maioria excretado principalmente sob forma de metabolitos na urina num prazo de 24-48h após a primeira administração. (Long *et al.*, 2002)

Estudos realizados com animais indicam que o acrilonitrilo é irritante para a pele, para as vias respiratórias e olhos, além de ser potencialmente cancerígeno. Nos ratos, após inalação ou ingestão, foi observada a formação de uma grande variedade de tumores do sistema nervoso central, canal auditivo, glândulas mamárias e intestinos. Tendo por base estes estudos, efectuados em ratos fêmeas expostas por inalação, é possível dizer que a menor concentração cancerígena, (TC₀₅) concentração que provoca um aumento de 5% na incidência de tumores, (valor equivalente humano) foi de 2,7 ppm (6,0 mg/m³) para incidência combinada de tumores benignos e malignos do cérebro e/ou espinal-medula. (Long *et al.*, 2002)

No meio aquático o acrilonitrilo pode ser biodegradado por microrganismos aclimatados ou sofrer volatilização. Na água a meia-vida deste composto está estimada entre 30 a 552 horas baseada na biodegradação aeróbia. Por outro lado a meia-vida baseada na volatilização situa-se entre 1 a 6 dias. (Van Agteren *et al.*, 1998)

Já foram realizados diversos estudos sobre a biodegradabilidade do acrilonitrilo em meio aeróbio, desta forma é possível indicar um grupo de microrganismos que degrada este composto. Este grupo de microrganismos é constituído por fungos e pelas seguintes bactérias: *Acinetobacter* sp., *Arthrobacter* sp., *Brevibacterium* sp., *Corynebacterium boffmanii*, culturas mistas, *Nocardia rhodochrous*, *Pseudomonas* sp. e *Rhodococcus* sp.. (Van Agteren *et al.*, 1998)

O metabolismo do acrilonitrilo por parte das bactérias é facilmente explicado, o acrilonitrilo é metabolizado em acrilamida sendo esta uma reacção catalizada pela enzima nitrilo hidratase. A acrilamida é depois convertida em ácido acrílico e amónia (Van Agteren *et al.*, 1998). Este processo é explicado pela Figura III.5.

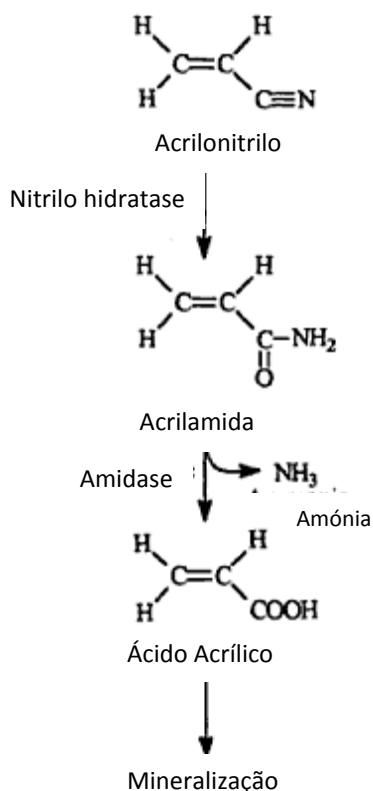


Figura III.5 - Degradação do acrilonitrilo pelas bactérias em condições aeróbias (Adaptado: Van Agteren *et al.*, 1998)

III.3.2. Dimetilamina (DMA)

A dimetilamina é normalmente utilizada na produção de detergentes e pesticidas.

Este produto normalmente aparece na natureza devido a descargas industriais porém também pode ocorrer naturalmente. Forma-se durante o processo de degradação da trimetilamina por diversos fungos e algas, por sua vez a trimetilamina é produzida durante a degradação biológica de diversas proteínas. A dimetilamina também se forma durante a síntese industrial de alguns pesticidas e solventes. (Van Agteren *et al.*,1998)

Este produto é um composto orgânico com a fórmula empírica $(CH_3)_2NH$ e que à temperatura natural se apresenta sob a forma de gás, sendo normalmente comercializado na forma líquida sob pressão ou numa solução aquosa a 33 – 40% (Van Agteren *et al.*,1998). As suas características são as seguintes:

- Massa Molar 45,08 g/mol;
- Densidade 0,884 g/cm³;
- Ponto de ebulição 7 °C;
- Ponto de solidificação -92 °C;
- Solúvel em água;
- Produto inflamável e corrosivo.

Os efeitos na saúde produto de uma exposição a curto prazo traduzem-se em irritações do sistema respiratório e dificuldades respiratórias devidas à inalação deste composto na forma gasosa, por outro lado, quando em contacto com a dimetilamina sob forma líquida aparecem irritações cutâneas. Relativamente a efeitos para um contacto prolongado ou recorrente, da pele com a forma líquida da DMA podem ocorrer graves irritações cutâneas e também graves problemas de visão. Foram realizados testes com coelhos expostos a 50 mg/L de DMA durante 7 horas por dia indicando danos a nível da córnea e irritações pulmonares. (USDHHS, 1997)

A dimetilamina é facilmente degradada tanto em condições aeróbias como anaeróbias através de microrganismos que existem naturalmente no meio ambiente.

Em condições aeróbias a DMA é transformada em metilamina e esta mineralizada em formaldeído e amónia. O formaldeído pode ser completamente mineralizado. Existem diversas bactérias capazes de degradar em condições aeróbias a DMA, sendo: *Arthrobacter* sp., *Bacillus* sp., *Hyphomicrobium* sp., *Methylobacterium* sp., *Pseudomonas aminovorans*, *Mycobacterium* sp., *Paracoccus denitrificans*, *Methylophilus methylsorus*, *Micrococcus* sp., *Pseudomonas* sp.. (Van Agteren et al.,1998)

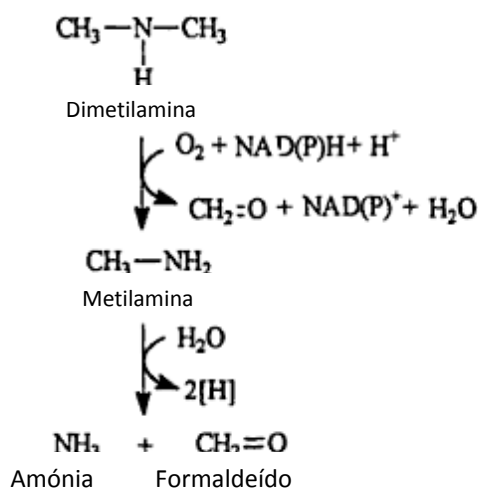


Figura III.6 - Degradação da DMA por bactérias em condições aeróbias (Adaptado: Van Agteren et al.,1998)

Em condições anaeróbias a DMA é mineralizada com formação de N-nitrosometilamina, metilamina e formaldeído mais amónia. Tal como para as condições aeróbias também para as condições anaeróbias existe um grupo de bactérias, já estudadas, capazes de degradar a DMA sendo: *Hyphomicrobium* sp., *Methanosarcina barkeri*, culturas desnitrificantes, *Micrococcus* sp.. (Van Agteren et al.,1998)

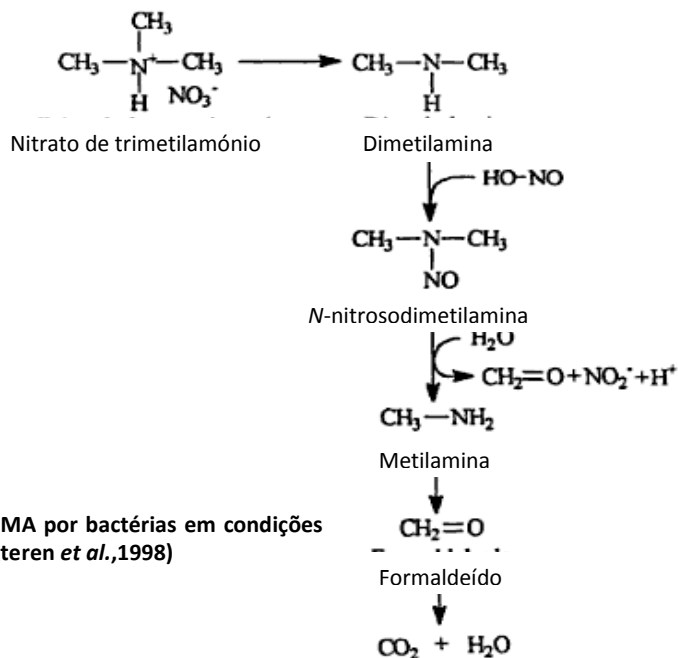


Figura III.7 - Degradação da DMA por bactérias em condições anaeróbias (Adaptado: Van Agteren et al.,1998)

III.4. Caracterização das águas residuais da indústria de fibras acrílicas

Águas residuais são os efluentes resultantes da utilização de água. Estas águas têm as características das águas naturais porém alteradas. Conforme a sua utilização predominante, isto é, comercial, industrial ou doméstico as características das águas residuais vão diferindo. Antes de serem devolvidas ao meio receptor as águas residuais devem ser tratadas, seguindo-se o seu lançamento adequado no meio receptor que pode ser um rio, um lago ou o mar. É importante que exista um tratamento destas águas pois são muito prejudiciais ao meio ambiente e à saúde humana. (AEA, 1998)

As águas residuais industriais são resíduos líquidos que derivam dos processos industriais. Por vezes a composição dos efluentes industriais é semelhante à dos efluentes domésticos, como por exemplo das indústrias alimentares, de refrigerantes e lavandarias, porém são mais concentrados em alguns constituintes e produzidos em quantidades consideráveis. Noutros casos, os efluentes contêm materiais tóxicos ou corrosivos se descarregados no meio ambiente sem tratamento, como por exemplo os efluentes de indústrias químicas, refinarias, fábricas de gás, entre outros. Apesar de alguns efluentes industriais conterem substâncias semelhantes às dos efluentes domésticos, como por exemplo sangue e óleos e gorduras, estes são extremamente poluentes devido às elevadas concentrações com que ocorrem em determinadas indústrias como os matadouros, indústrias de lacticínios, produção de cerveja e destilarias. (AEA, 1998)

Este trabalho refere-se em concreto a efluentes da indústria de fibras sintéticas, mais precisamente de fibras acrílicas. Como é de prever, os efluentes destas indústrias têm características particulares devido às matérias utilizadas no processo de fabrico. Desta forma nos efluentes deste tipo de indústria podem ser encontrados compostos como acrilonitrilo, dimetilacetamida e dimetilamina, entre outros, em concentrações variáveis.

Na bibliografia foram encontrados valores típicos de algumas características como pH, CQO e CBO₅ para efluentes de indústrias de produção de fibras sintéticas. Os valores de pH encontram-se dentro do intervalo 4 a 8, enquanto que o CQO pode variar dentro do intervalo de 100 mg/L a 1 000 mg/L e a CBO₅ entre 50 mg/L a 250 mg/L (Nogueira *et al.*, 2004). Relativamente aos sólidos suspensos totais (SST) e à condutividade não foram encontrados dados concretos para a generalidade deste tipo de indústria. Um estudo efectuado na região de Vale do Ave indica que os SST presentes em média nas indústrias do sector se encontram na gama de 27 mg/L a 700 mg/L e a condutividade entre 0,24 mS/cm e 7,74 mS/cm. (Nogueira *et al.*, 2004)

Relativamente aos compostos objecto deste estudo, dados fornecidos pela indústria indicam que a concentração de acrilonitrilo presente no efluente varia normalmente entre 2 mg/L a 15 mg/L, a de dimetilacetamida entre 50 mg/L e 3 000 mg/L e a de dimetilamina pode variar entre 15 mg/L e 30 mg/L. Porém, por vezes podem ser encontrados valores máximos de 50 mg/L de acrilonitrilo, quando se dão os arranques dos processos produtivos, manutenção de máquinas e acidentes, entre outros motivos.

Com base na bibliografia consultada é possível caracterizar genericamente a quantidade de efluentes produzidos por este tipo de indústrias, a quantidade total de efluentes produzidos ronda os 4 460 m³/d, sendo 50% deste valor é produzido na área têxtil sendo nesta fase em que aparece dimetilacetamida de dimetilamina (Figura III.3), 40% deriva da lavagem do polímero, sendo aqui que aparece o acrilonitrilo (zona C1 da Figura III.3) e os restantes 10% têm origem na recuperação do solvente, também nesta zona aparece dimetilacetamida e dimetilamina (zona C3 da Figura III.3). (Ray *et al.*, 2006)

III.4.1. Pré-tratamento de águas residuais industriais

Os compostos, já referidos, presentes nos efluentes com origem na indústria de produção fibras sintéticas, nomeadamente as acrílicas, podem ser tóxicos para o meio ambiente, especialmente se em concentrações elevadas, sendo por isso necessário o estudo da sua biodegradabilidade. Por este motivo, estas águas residuais devem sofrer pré-tratamento antes de enviadas para o meio, ou para

uma estação de tratamento de águas residuais, sendo esse pré-tratamento baseado num tanque de equalização. A bibliografia encontrada menciona que nas indústrias deste tipo existem tanques de homogeneização para uniformizar as concentrações dos compostos tóxicos encontrados no meio. (Ray *et al.*, 2006)

Um tanque de equalização serve para resolver questões relacionadas com variabilidade das características físico-químicas, neutralizar o efluente relativamente a algumas características como o pH, uniformizar ou minimizar as concentrações dos compostos, de CBO entre outros. (Metcalf & Eddy, 2004)

III.5. Avaliação de biodegradabilidade

A biodegradação é o processo mais importante para a remoção de poluentes do meio ambiente. Pode ser definida como um processo biologicamente catalizado que leva à redução da complexidade dos produtos químicos. Os compostos orgânicos são muitas vezes classificados como biodegradáveis, persistentes (um composto que não sofre biodegradação sob determinadas condições) ou recalcitrantes (apresentam uma resistência a qualquer grau de biodegradação) (Van Agteren *et al.*, 1998). Outra forma de explicar o conceito de biodegradabilidade é como sendo uma característica de algumas substâncias químicas que lhes permite poderem ser utilizadas como substrato por parte dos microrganismos, sendo dessa forma utilizados para produzir energia através de respiração celular e para criação novos tecidos.

A biodegradação é um processo vantajoso para o meio ambiente pois é uma forma de eliminar contaminantes. A biodegradação pode ocorrer por duas vias: a anaeróbia e a aeróbia. (Van Agteren *et al.*, 1998)

Grande parte dos microrganismos cresce em condições aeróbias através da energia libertada pela oxidação dos compostos orgânicos a dióxido carbono e através da assimilação de parte do carbono para novas células. Desta forma, os compostos orgânicos são fonte de carbono e de energia. (Van Agteren *et al.*, 1998)

Por outro lado, a degradação anaeróbia pode ser definida como a biodegradação de compostos orgânicos em condições em que o oxigénio não é o aceitador final de electrões, nem serve como reagente. O manganês, iões de ferro ou substâncias como sulfato, nitrato, dióxido de carbono e poluentes são reduzidos por electrões resultantes da oxidação de compostos orgânicos. Esta capacidade de transferência de electrões para uma diversidade de compostos permite que os microrganismos realizem extensas oxidações de substratos, na ausência de oxigénio molecular. (Van Agteren *et al.*,1998)

As condições óptimas para que ocorra a biodegradação são normalmente pH entre 6 e 8 e temperatura entre 15 – 30 °C. A maioria dos microrganismos consome menos energia para manter as funções básicas se o meio se encontrar em condições neutras, desta forma mais energia fica livre para ser utilizada no seu crescimento. (Van Agteren *et al.*,1998)

A Portaria nº732-A/96 de 11 de Dezembro, indica seis métodos que permitem avaliar a biodegradabilidade de substâncias químicas em meio aquoso aeróbio. São os seguintes os testes de biodegradabilidade referidos:

- Ensaio da redução gradual do carbono orgânico dissolvido (COD);
- Teste de despiste da OCDE modificado;
- Ensaio da libertação de dióxido de carbono (CO₂);
- Ensaio da respirometria manométrica;
- Ensaio em frasco fechado;
- Ensaio de MCII (Ministério do Comércio Internacional e da Indústria – Japão).

IV. Metodologia

Para avaliar a biodegradabilidade do composto dimetilacetamida e mistura deste com o acrilonitrilo e dimetilamina, utilizou-se o método *Zahn-Wellens/EMPA Test* (OCDE Guideline for Testing of Chemicals: 302 B).

IV.1. Método OCDE Zahn-Wellen/EMPA Test

O método *Zahn-Wellens/EMPA Test* foi adoptado em 1981 como Norma 302 B da OCDE para a determinação da biodegradabilidade intrínseca.

Os princípios do teste baseiam-se no arejamento e agitação a uma temperatura de 20 – 25°C, na ausência de luz ou em luz difusa, de uma mistura em meio aquoso que contém o composto em análise, nutrientes, introduzidos através de meio mineral, e uma quantidade relativamente elevada de lamas activadas, durante um período de 28 dias. O processo de biodegradação é controlado através da determinação do carbono orgânico dissolvido (COD) em amostras filtradas recolhidas num intervalo de tempo considerado, durante o tempo total do ensaio. Em paralelo é realizado pelo menos um ensaio de controlo (EB – ensaio branco), que difere nos restantes apenas na composição da mistura, neste caso apenas contem lamas activadas e meio mineral, em volumes idênticos aos determinados para o ensaio. (OCDE, 1992)

O rácio de COD eliminado, corrigido pelo ensaio branco, após cada intervalo de tempo, com o valor inicial de COD, é expresso como a percentagem de biodegradação da amostra no intervalo de tempo considerado. Por fim, através de um gráfico é possível traduzir a percentagem de biodegradação em função do tempo de ensaio, desta forma obtém-se a curva de biodegradação. (OCDE, 1992)

As soluções indicadas na Tabela IV.1 foram as utilizadas para preparar o meio mineral sendo que as proporções apresentadas para cada solução são as necessárias para obter o volume de 1L.

Tabela IV.1 - Composição das soluções constituintes do meio mineral

Solução	Composição (para 1L)
A	KH_2PO_4 (8,5g)
	K_2HPO_4 (21,75g)
	$\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (33,4g)
	NH_4Cl (0,5g)
B	CaCl_2 (27,5g)
	$\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (36,4g)
C	$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (22,5g)
D	$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0,25g)



Figura IV.1- Soluções (A, B, C e D)
utilizadas para preparação meio mineral

Para preparar 1L de meio mineral deve adicionar-se 10 mL da solução A cm 800 mL de água desionizada ou destilada, mais 1mL das soluções B, C e D e perfazer o volume com a mesma água. Desta forma é possível preparar maior ou menor volume de meio mineral, respeitando as proporções indicadas.

IV.1.1. Preparação do inoculo

O inoculo utilizado no presente ensaio de biodegradabilidade teve como origem lamas biológicas do processo de lamas activadas recolhidas numa Estação de Tratamento de Águas Residuais (ETAR), nomeadamente a ETAR de Cucena.

De forma a ser possível a obtenção do inoculo desejado para a elaboração dos ensaios, foi necessário realizar um tratamento de lavagem às lamas biológicas para remover a maior parte do carbono orgânico dissolvido residual visto serem lamas de ETAR. A lavagem consistiu na substituição do sobrenadante, após sedimentação, por meio mineral, preparado como referido anteriormente (secção IV.1). As lamas foram depois sujeitas a arejamento durante alguns dias, e o procedimento repetido até ser atingido um valor de COD (carbono orgânico dissolvido) adequado.



Figura IV.2 - Lamas em arejamento para preparação de inoculo

IV.1.2. Ensaio de Biodegradabilidade

Todos os ensaios de biodegradabilidade decorreram em frascos *erlenmeyer* de 1 000 mL da marca *NORMAX*, sendo realizados duplicados para avaliar de forma mais precisa a biodegradação ocorrida em cada ensaio. Paralelamente decorreu um ensaio de controlo, o ensaio branco (EB), apenas com meio mineral e uma concentração de lamas activadas conhecida que se encontre entre 0,2 g/L a 1 g/L, tendo sido utilizado nomeadamente 0,5 g/L. De notar que, de forma a ser possível analisar todas as concentrações pretendidas para o composto DMAC ou as diversas misturas, foi necessário em cada ensaio realizar 2 fases de ensaios, pelo que existe um ensaio de controlo (EB) para cada uma das fases, pois estas não ocorreram em simultâneo pelo que as lamas utilizadas na preparação dos ensaios apresentam características diferentes.

Após preparação dos balões de *erlenmeyer* com as respectivas concentrações de lamas biológicas, de meio mineral e de composto, ou mistura de compostos, estes foram colocados em arejamento através de arejadores da marca *Aquapor – AC – 9602* e *KNFLAB Neuberger – ERT*, durante o respectivo tempo de ensaio, numa câmara termoestabilizada a 20°C da marca *TS – 1006 – WTW*.

As concentrações de DMAC, DMA e AN utilizadas foram seleccionadas por serem concentrações passíveis de se encontrar em efluentes industriais nomeadamente da produção de fibras acrílicas, havendo todo o interesse de estudar a influência que exercem na biodegradabilidade quando se encontra em mistura no meio.



Figura IV.3 - Ensaio em câmara termoestabilizada em arejamento

IV.1.2.1. Ensaios de biodegradabilidade: Dimetilacetamida (DMAC)

Na Tabela IV.2 e Tabela IV.3, encontra-se a composição do meio colocado em cada *erlenmeyer* onde decorreram os ensaios de biodegradabilidade, bem como a concentração pretendida do composto e o tempo total de cada ensaio. O composto DMAC foi adquirido numa solução de 99% pelo que foi necessário proceder à sua diluição de forma a ser possível obterem-se as quantidades de composto pretendidas.

As lamas biológicas utilizadas na preparação dos ensaios foram analisadas em termos de sólidos suspensos totais (SST) e carbono orgânico dissolvido (COD). Os valores dos SST foram importantes para determinar a quantidade de lamas necessária para a preparação dos ensaios de maneira a ser possível obter-se uma concentração, pretendida pelo método, de 0,5 g/L de lamas biológicas. Observou-se que as lamas utilizadas na Fase 1 continham uma concentração de 5 350 mg/L de SST enquanto que, a concentração das lamas utilizadas na Fase 2 era de 2 386 mg/L de SST. Pretendia-se que cada ensaio tivesse uma concentração de 0,5 g/L de lamas biológicas assim, foi necessário adicionar 47 mL de respectivas lamas para a preparação dos ensaios constituintes da Fase 1 e 100 mL de respectivas lamas para a preparação dos ensaios da Fase 2. Por outro lado, os valores de COD serviram para analisar se as lamas se encontravam em boas condições de utilização pelo que os valores deste parâmetro deveriam ser baixos. As análises deste parâmetro em ambas as lamas traduziram-se por valores próximos e baixos, ou seja, a lamas utilizadas na Fase 1 continham uma concentração de 11,5 mg/L de COD enquanto que as utilizadas na Fase 2 continham uma concentração de 12 mg/L de COD, através destes valores foi possível observar que as lamas biológicas se encontravam em boas condições de utilização.

Tabela IV.2 - Composição ensaios biodegradabilidade DMAC, Fase 1

Designação	Concentração DMAC pretendida (mg/L)	Composição	Tempo de ensaio (d)
EB	-	500mL meio mineral + 47mL lamas biológicas	20
C1	50	5,4mL DMAC (diluição 10:1 000) + meio mineral (perfazer 500mL) + 47mL lamas biológicas	15
C2	100	10,7mL DMAC (diluição 10:1 000) + meio mineral (perfazer 500mL) + 47mL lamas biológicas	15
C3	1 000	10,7mL DMAC (diluição 100:1 000) + meio mineral (perfazer 500mL) + 47mL lamas biológicas	20
C4	3 000	32,2mL DMAC (diluição 100:1 000) + meio mineral (perfazer 500mL) + 47mL lamas biológicas	20

Tabela IV.3 - Composição ensaios biodegradabilidade DMAC, Fase 2

Designação	Concentração DMAC pretendida (mg/L)	Composição	Tempo de ensaio (d)
EB	-	500mL meio mineral + 100mL lamas biológicas	20
C5	500	53,7mL DMAC (diluição 10:1 000) + meio mineral (perfazer 500mL) + 100mL lamas biológicas	15
C6	2 000	21,5mL DMAC (diluição 100:1 000) + meio mineral (perfazer 500mL) + 100mL lamas biológicas	20

IV.1.2.2. Ensaios de biodegradabilidade: Mistura Dimetilacetamida (DMAC) com Dimetilamina (DMA)

Nas tabelas IV.4 e IV.5, encontra-se a composição do meio de cada *erlenmeyer*, bem como a concentração pretendida dos compostos e o tempo total de cada ensaio. O composto DMAC foi adquirido numa solução de 99% e o composto de DMA numa solução de 40% pelo que foi necessário proceder-se à diluição de ambos os compostos para ser possível obterem-se as quantidades pretendidas.

Tal como nos ensaios anteriores (secção IV.1.2.1) foi necessário proceder-se à análise das lamas biológicas utilizadas em teores de SST e COD. Assim, as lamas utilizadas na Fase 1 de preparação dos ensaios de DMAC com DMA continham uma concentração de 16 678 mg/L de SST enquanto que as lamas utilizadas na preparação dos ensaios da Fase 2 apresentaram uma concentração de 7 358mg/L de SST. Pretendia-se que cada ensaio tivesse uma concentração de 0,5 g/L de lamas biológicas pelo que foi necessário adicionar 30 mL de respectivas lamas para a preparação dos ensaios constituintes

da Fase 1 e 34 mL de respectivas lamas para a preparação dos ensaios da Fase 2. Porém, por lapso por parte do operador, ocorreu um erro na avaliação da quantidade das lamas biológicas utilizadas na preparação dos ensaios da Fase 1, desta forma a concentração de inóculo colocado nestes ensaios encontrou-se próximo do limite máximo do intervalo indicado pelo método em vez da concentração de 0,5g/L de lamas pretendida inicialmente.

As análises do parâmetro COD em ambas as lamas traduziram-se por valores não muito afastados e baixos, ou seja, a lamas utilizadas na Fase 1 continham uma concentração de 14,4 mg/L de COD enquanto que as utilizadas na Fase 2 apresentaram uma concentração de 19,5 mg/L de COD, através destes valores foi possível observar que as lamas biológicas se encontravam em boas condições de utilização.

Tabela IV.4 - Composição ensaios biodegradabilidade Mistura DMAC + DMA, Fase 1

Designação	Concentrações DMAC e DMA pretendidas (mg/L)	Composição	Tempo de ensaio (d)
EB	-	500mL meio mineral + 30mL lamas biológicas	8
DD1	50 DMAC + 15 DMA	5,4mL DMAC (diluição 10:1 000) + 4,2mL DMA (diluição 10:1 000) + meio mineral (perfazer 500mL) + 30mL lamas biológicas	8
DD2	100 DMAC + 30 DMA	10,7mL DMAC (diluição 10:1 000) + 8,5mL DMA (diluição 10:1 000) + meio mineral (perfazer 500mL) + 30mL lamas biológicas	8

Tabela IV.5 - Composição ensaios biodegradabilidade Mistura DMAC + DMA, Fase 2

Designação	Concentrações DMAC e DMA pretendidas (mg/L)	Composição	Tempo de ensaio (d)
EB	-	500mL meio mineral + 34mL lamas biológicas	23
DD3	1 000 DMAC + 15 DMA	10,7mL DMAC (diluição 100:1 000) + 4,2mL DMA (diluição 10:1 000) + meio mineral (perfazer 500mL) + 34mL lamas biológicas	9
DD4	3 000 DMAC + 30 DMA	32,2mL DMAC (diluição 100:1 000) + 8,5mL DMA (diluição 10:1 000) + meio mineral (perfazer 500mL) + 34mL lamas biológicas	23

IV.1.2.3. Ensaio de Biodegradabilidade: Mistura Dimetilacetamida (DMAC) com Acrilonitrilo (AN)

As Tabela IV.6 e Tabela IV.7 traduzem a composição de cada *erlenmeyer* onde decorreram os ensaios de biodegradabilidade, bem como a concentração pretendida dos compostos e o tempo total de cada ensaio. Tanto o composto DMAC como o composto AN foram adquiridos em soluções de 99% pelo que foi necessário proceder-se à diluição de ambos os compostos para ser possível obterem-se as quantidades pretendidas.

Tal como nos ensaios anteriores (secção IV.1.2.1 e secção IV.1.2.2) foi necessário proceder-se à análise das lamas biológicas utilizadas para os parâmetros de SST e COD. Assim, as lamas utilizadas na Fase 1 de preparação dos ensaios de DMAC com AN continham uma concentração de 7 358 mg/L de SST enquanto que as lamas utilizadas na preparação dos ensaios da Fase 2 apresentaram uma concentração de 6 500 mg/L de SST. Pretendia-se que cada ensaio tivesse uma concentração de 0,5 g/L de lamas biológicas pelo que foi necessário adicionar 34 mL de respectivas lamas para a preparação dos ensaios constituintes da Fase 1 e 39 mL de respectivas lamas para a preparação dos ensaios da Fase 2.

Neste caso, as análises do parâmetro COD de ambas as lamas traduziram-se por valores muito afastados sendo o respeitante às lamas utilizadas na preparação dos ensaios da Fase 1 de 19,5 mg/L de COD sendo, portanto, um valor baixo enquanto que, a concentração encontrada nas lamas utilizadas na preparação dos ensaios da Fase 2 foi de 88,6 mg/L de COD sendo este valor superior aos das lamas utilizadas na Fase 1, no entanto considerou-se que em ambos os casos as lamas se encontravam em boas condições para serem utilizadas.

Tabela IV.6 - Composição ensaios biodegradabilidade Mistura DMAC + AN, Fase 1

Designação	Concentrações DMAC e AN pretendidas (mg/L)	Composição	Tempo de ensaio (d)
EB	-	500mL meio mineral + 34mL lamas biológicas	23
DA1	1 000 DMAC + 20 AN	10,7mL DMAC (diluição 100:1 000) + 24,9mL AN (diluição 1:1 000) + meio mineral (perfazer 500mL) + 34mL lamas biológicas	18
DA2	3 000 DMAC + 50 AN	32,2mL DMAC (diluição 100:1 000) + 62,3mL AN (diluição 1:1 000) + meio mineral (perfazer 500mL) + 34mL lamas biológicas	23

Tabela IV.7 - Composição ensaios biodegradabilidade Mistura DMAC + AN, Fase 2

Designação	Concentrações DMAC e AN pretendidas (mg/L)	Composição	Tempo de ensaio (d)
EB	-	500mL meio mineral + 39mL lamas biológicas	15
DA3	25 DMAC + 2 AN	2,7mL DMAC (diluição 5:500) + 2,5mL AN (diluição 1:1 000) + meio mineral (perfazer 500mL) + 39mL lamas biológicas	15

IV.1.2.4. Ensaios de biodegradabilidade: Mistura Dimetilacetamida (DMAC) com Dimetilamina(DMA) e Acrilonitrilo(AN)

A Tabela IV.8 traduz a composição de cada *erlenmeyer* onde decorreram os ensaios de biodegradabilidade, bem como a concentração pretendida dos compostos e o tempo total de cada ensaio. Ao contrário dos casos anteriores, para estes compostos apenas se realizou uma fase de ensaios. Os compostos DMAC e AN foram adquiridos em soluções de 99% e o composto DMA foi adquirido numa solução de 40% pelo que, foi necessário proceder-se à diluição de todos os compostos para ser possível obterem-se as quantidades pretendidas.

Tal como nos ensaios anteriores (secção IV.1.2.1, IV.1.2.2 e IV.1.2.3) foi necessário proceder-se à análise das lamas biológicas utilizadas em teores de SST e COD. Assim, as lamas utilizadas na preparação dos ensaios apresentaram uma concentração de 6 500 mg/L de SST. Visto, o objectivo de obter uma concentração de 0,5 g/L de lamas biológicas em cada ensaio foi necessário adicionar 39 mL de lamas.

Relativamente ao parâmetro COD analisado nas lamas biológicas este traduziu-se por uma concentração de 88,6 mg/L de COD, apesar de ser um valor superior aos encontrados nas lamas utilizadas nos outros ensaios considerou-se que as lamas se encontravam em boas condições para serem utilizadas.

Tabela IV.8 - Composição ensaios biodegradabilidade Mistura DMAC + DMA + AN, Fase1

Designação	Concentrações DMAC, DMA e AN pretendidas (mg/L)	Composição	Tempo de ensaio (d)
EB	-	500mL meio mineral + 39mL lamas biológicas	15
DDA1	25 DMAC + 7,5 DMA + 2 NA	2,7mL DMAC (diluição 5:500) + 2,12mL DMA (diluição 5:500) + 2,49mL AN (diluição 1:1 000) + meio mineral (perfazer 500mL) + 39mL lamas biológicas	15
DDA2	500 DMAC + 7,5 DMA + 20 AN	5,37mL DMAC (diluição 50:500) + 2,12mL DMA (diluição 5:500) + 24,9mL AN (diluição 1:1 000) + meio mineral (perfazer 500mL) + 39mL lamas biológicas	15
DDA3	1 500 DMAC + 15 DMA + 50 AN	16,12mL DMAC (diluição 50:500) + 4,24mL DMA (diluição 5:500) + 62,3mL AN (diluição 1:1 000) + meio mineral (perfazer 500mL) + 39mL lamas biológicas	15

IV.2. Avaliação da biodegradabilidade

A avaliação da biodegradabilidade realizou-se através da análise da remoção de carbono orgânico dissolvido (COD). O controlo da biomassa foi realizado através da análise dos sólidos suspensos totais (SST), segundo a metodologia 2540 D do *Standard Methods* (APHA *et al.*, 1998).

Considerou-se biodegradável quando ocorrer uma remoção de 70% do composto ou misturas de compostos em análise no tempo 14 dias de incubação.

IV.2.1. Sólidos suspensos totais (SST)

A análise dos sólidos em suspensão totais foi utilizada para controlar o comportamento da biomassa ao longo dos ensaios de biodegradabilidade. Para a quantificação dos SST recorreu-se à metodologia 2540 D do *Standard Methods*. (APHA *et al.*, 1998)

Para determinar os SST, tal como mencionado, recorreu-se ao método gravimétrico, que consiste na filtração por sucção de 25 mL de amostra homogeneizada através de membranas filtrantes de microfibras de vidro de Ø 47 mm da marca *Filter – Lab* previamente taradas. Após a filtração seguiu-se a secagem do resíduo retido na membrana a $103\pm 2^{\circ}\text{C}$ em estufa da marca *MEMMERT U30* durante cerca de 1 h. Após secagem as membranas filtrantes foram arrefecidas em excicador e pesadas numa balança de precisão da marca *Mettler Toledo* (precisão $\pm 0,0001$ g).

Os sólidos suspensos totais foram calculados através da seguinte equação:

$$SST \text{ (mg/L)} = \frac{(P2 - P1) \times 1000}{V/1000}$$

Sendo:

P1 – Peso da membrana filtrante (g);

P2 – Peso da membrana filtrante com sólidos, após filtração e secagem (g);

V – Volume de amostra filtrada (25mL).

De notar que foram realizadas amostragens para determinação de SST nos tempos 0, 1, 2, 3, 6, 8, 10, 13, 15, 17 e 20, consoante a duração de cada fase de ensaio, que se encontra referido nas Tabelas IV.2 a IV.8.



**Figura IV.4 – Balança de precisão
*Mettler Toledo***



Figura IV.5 – Estufa *MEMMERT U30*



Figura IV.6 - Excicador

IV.2.2. Carbono orgânico dissolvido (COD)

A determinação do COD foi efectuada, em amostras filtradas, através do método de combustão da amostra, isto é, oxidação do carbono presente na matéria orgânica a dióxido de carbono (CO₂) e água (H₂O), e quantificação de CO₂ formado através de radiação infravermelha.

O equipamento utilizado foi um analisador de carbono, da marca *SHIMADZU* modelo *TOC – 5 000A*. Neste equipamento o carbono total (CT) é determinado através da oxidação da amostra a dióxido de carbono (CO₂), por meio da combustão deste em presença de ar reconstituído (teor de CO₂ inferior a 0,01%) (APHA *et al.*, 1998), isto é, a amostra injectada é levada para um tubo de combustão a 680 °C contendo platina suportada em alumina e sofre oxidação catalítica a CO₂. Este analisador permite quantificar também o carbono inorgânico (CI) a partir da injeção da amostra numa câmara de reacção contendo ácido fosfórico a 25% em que todo o carbono inorgânico é convertido em CO₂. Em ambos os casos o CO₂ produzido é quantificado por absorção no infravermelho não dispersivo. Por fim, a concentração de CT e CI é obtida por interpolação utilizando curvas analíticas previamente preparadas por injeção de padrões de concentrações conhecidas (Fonseca *et al.*, 2006). O COD foi determinado através da diferença entre CT e CI. (APHA *et al.*, 1998)

$$COD = CTD - CID$$

V. Resultados

V.1. Ensaios com Dimetilacetamida (DMAC)

Os resultados obtidos nos ensaios efectuados com as seis concentrações diferentes de DMAC encontram-se nas Tabela A.1, Tabela A.2 e Tabela A.3 em anexo. Os valores apresentados resultam da média de duas réplicas realizadas para cada ensaio.

A existência de carbono orgânico dissolvido inicial nos ensaios estudados deveu-se à quantidade de composto orgânico presente sendo neste caso devido à presença de DMAC e a algum carbono orgânico dissolvido derivado das lamas biológicas adicionadas. As concentrações de DMAC ensaiadas, os valores de carbono orgânico dissolvido presentes em cada ensaio no tempo 0, a quantidade de carbono orgânico dissolvido existente no ensaio branco (EB) no tempo inicial e a quantidade de carbono orgânico dissolvido presente no meio devido unicamente ao composto no tempo 0 encontram-se na Tabela V.1.

Tabela V.1- Especificação das concentrações de DMAC teóricas, de carbono orgânico dissolvido teóricas e de carbono orgânico dissolvido iniciais para os ensaios de DMAC e para os ensaios de controlo (EB)

Ensaio	DMAC teórico (mg/L)	COD teórico (mg/L)	COD inicial (mg/L)	COD inicial EB (mg/L)	COD real composto (mg/L)
C1	50	28	30,0	2,85	27,2
C2	100	55	54,0	2,85	51,6
C5	500	276	227,6	5,43	222,2
C3	1 000	551	539,2	2,85	536,3
C6	2 000	1 102	931,4	5,43	926,0
C4	3 000	1 653	1 517,2	2,85	1 514,9

V.1.1. Evolução do carbono total dissolvido (CTD), carbono orgânico dissolvido (COD) e biomassa (SST)

Através dos dados recolhidos foram elaborados os gráficos relativos à evolução das concentrações do carbono total dissolvido (CTD) e do carbono orgânico dissolvido (COD) (Figura V.1 e Figura V.2).

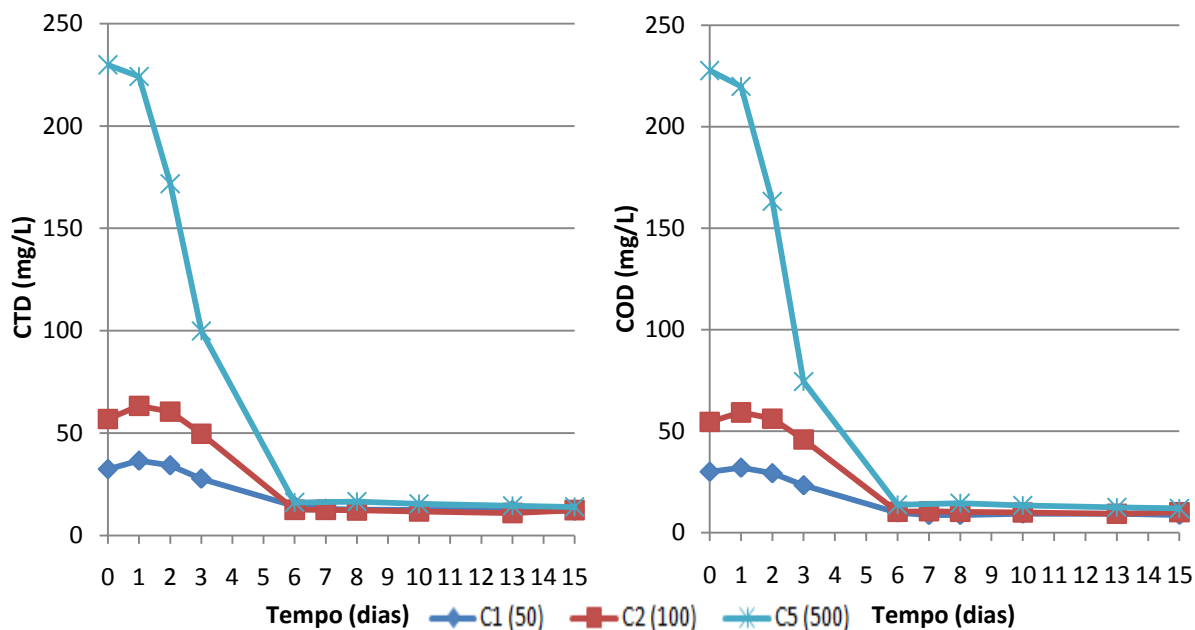


Figura V.1- Variação ao longo do tempo das concentrações de carbono total dissolvido (CTD) e carbono orgânico dissolvido (COD) nos ensaios com 50 mg/L (C1), 100 mg/L (C2) e 500 mg/L (C5) de DMAC

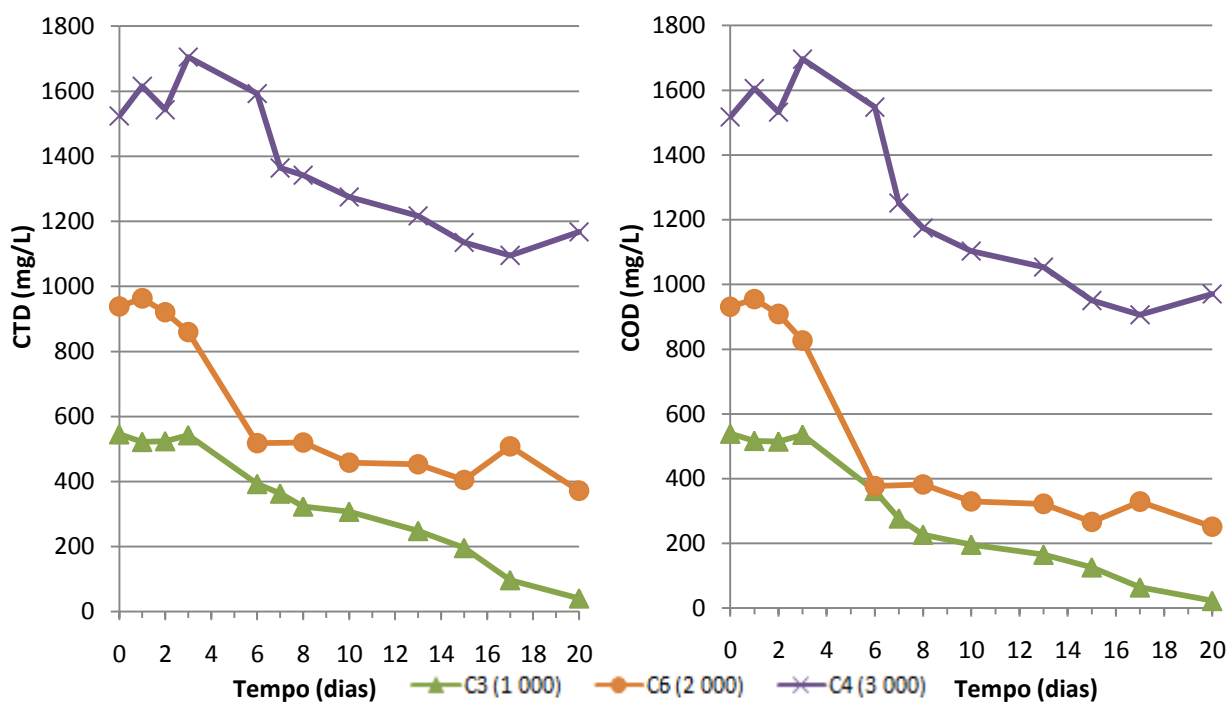


Figura V.2 - Variação ao longo do tempo das concentrações de carbono total dissolvido (CTD) e carbono orgânico dissolvido (COD) nos ensaios com 1 000 mg/L (C3), 2 000 mg/L (C6) e 3 000 mg/L (C4) de DMAC

Assim, realizando a análise dos gráficos representativos do comportamento do carbono orgânico dissolvido (Figura V.1 e Figura V.2) e pelos dados da Tabela V.1 é possível observar que os ensaios de menores concentrações correspondentes a 50 DMAC (C1) e 100 DMAC (C2), bem como o ensaio de 1 000 DMAC (C3) apresentaram valores iniciais de carbono com origem unicamente no composto, perto dos valores esperados. Porém para os ensaios das duas maiores concentrações 2 000 DMAC (C6) e 3 000 DMAC (C4) e para o ensaio 500 DMAC (C5) os valores iniciais de carbono orgânico apresentaram-se abaixo do esperado, o que pode ter sido devido a uma incompleta solubilização do composto em estudo.

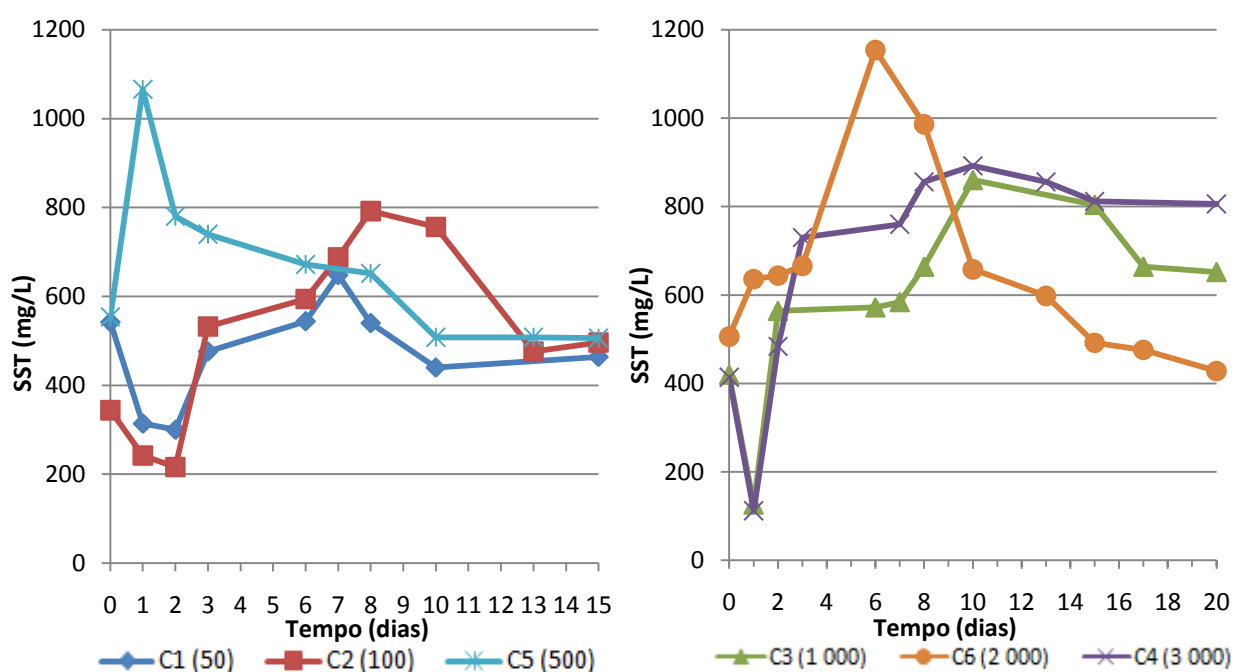


Figura V.3 - Variação ao longo do tempo da concentração de sólidos suspensos totais (SST) nos ensaios com 50 mg/L (C1), 100 mg/L (C2), 500 mg/L (C5), 1 000 mg/L (C3), 2 000 mg/L (C6) e 3 000 mg/L (C4) de DMAC

Como se pode verificar, a evolução do COD em C1 (50 DMAC) e C2 (100 DMAC) (Figura V.1) teve um comportamento semelhante. Inicialmente a concentração de carbono orgânico manteve um valor relativamente constante até ao tempo 3, registando um pequeno aumento da sua concentração no tempo 1, resultante da morte de microrganismos evidenciada na Figura V.3, seguindo-se de uma diminuição até ao tempo 6 após o qual a concentração de carbono orgânico manteve um valor constante até ao final do ensaio (tempo 15). No ensaio C5 (500 DMAC) (Figura V.1), o COD teve um comportamento semelhante ao descrito porém, do tempo inicial para o tempo 1 não ocorreu aumento de carbono orgânico porque os microrganismos começaram de imediato a crescer (Figura

V.3), ocorrendo depois um decréscimo abrupto da concentração de carbono até ao tempo 6. A partir deste tempo de incubação a concentração de COD manteve-se constante, em valores de cerca de 10 mg/L até ao final do ensaio (tempo 15), tal como nos ensaios C1 (50 DMAC) e C2 (100 DMAC).

Em relação aos ensaios de maiores concentrações (Figura V.2) observou-se que no ensaio C3 (1 000 DMAC) o COD manteve, até ao tempo 3, um valor relativamente constante seguindo-se um decréscimo gradual e progressivo ao longo dos restantes dias de ensaio, atingindo cerca de 20 mg/L no último dia de ensaio (tempo 20). O ensaio C4 (3 000 DMAC) registou inicialmente uma variação da concentração de carbono orgânico que pode ser associada a uma adaptação da biomassa presente no meio, com a morte de alguns microrganismos e libertação de carbono orgânico para o meio. Após 3 dias de incubação a diminuição da concentração de carbono orgânico foi progressiva e gradual até ao final do ensaio. No ensaio C6 (2 000 DMAC) a concentração de carbono orgânico também se manteve sensivelmente constante no início, ocorrendo um pequeno aumento no 1º dia e depois um decréscimo acentuado da concentração de carbono entre o 3º e o 6º dias de incubação seguindo-se uma fase em que a diminuição foi gradual, situando-se o valor final da concentração de carbono perto de 200 mg/L.

Analisando o comportamento da biomassa, através da Figura V.3, observou-se que as concentrações de 50 mg/L DMAC (C1), 100 mg/L DMAC (C2), 1 000 mg/L DMAC (C3) e 3 000 mg/L DMAC (C4) registaram uma evolução semelhante. Inicialmente ocorreu um decréscimo da quantidade de biomassa o que pode ser associado a uma adaptação por parte dos microrganismos ao meio em que se inserem, ocorrendo a sua morte e consequentemente a libertação de carbono orgânico, como evidenciado nas Figura V.1 e Figura V.2 para os ensaios C1, C2 e C4. Após esta adaptação ocorreu o aumento de biomassa até um valor máximo, entre os tempos 6 e 10 dias de incubação, sendo que do mesmo modo ocorreu a diminuição de COD pois, este é utilizado como substrato para o desenvolvimento dos microrganismos, tal como evidenciado nas Figura V.1 e Figura V.2. Depois do valor máximo de concentração de biomassa ocorreu um decréscimo da mesma, tal aconteceu pois os

microrganismos já não tinham substrato (COD) disponível no meio, pois já removeram todo o carbono assimilável, para utilizar no seu desenvolvimento pelo que entram em respiração endógena.

No ensaio C5, correspondente a 500 mg/L de DMAC a biomassa dos microrganismos aumentou exponencialmente no intervalo de tempo de 0 a 1 dias, atingindo o valor máximo de concentração de biomassa, para tal utilizaram COD como substrato o que na Figura V.1 se traduziu por uma pequena diminuição de COD no mesmo intervalo. No intervalo de 1 a 2 dias ocorreu uma diminuição da biomassa, mantendo-se este valor constante até ao 7º dia de incubação após o qual ocorreu um novo decréscimo mantendo-o gradual até ao último tempo de incubação, tempo 15. Este último decréscimo pode dever-se ao facto da inexistência de carbono assimilável no meio que seria utilizado como substrato, pois a partir do tempo 6 os valores de COD são muito baixos (Figura V.1).

Relativamente à concentração de 2 000 mg/L DMAC (C6) a evolução da biomassa teve um comportamento semelhante ao descrito para C5, no entanto inicialmente o crescimento da biomassa ocorreu de uma forma gradual atingindo o valor máximo no 6º dia de incubação, correspondendo este tempo ao mesmo a partir do qual a concentração de COD manteve decréscimo gradual (Figura V.2). Após o 6º dia ocorreu um decréscimo da concentração de SST, o que se deve à entrada dos microrganismos em respiração endógena devido à falta de COD como substrato para o seu desenvolvimento.

Através da análise da Figura V.3 é observou-se que os ensaios correspondentes à Fase 1, isto é, C1 (50 DMAC), C2 (100 DMAC), C3 (1 000 DMAC) e C4 (3 000 DMAC) registaram um comportamento semelhante da evolução das lamas, necessitando estas de uma adaptação ao meio, enquanto que os ensaios da Fase 2, ou seja, C5 (500 DMAC) e C6 (2 000 DMAC), registaram um comportamento semelhante entre ambos evidenciando uma boa adaptação inicial por parte dos microrganismos que entraram logo em desenvolvimento. Pelo que se pode concluir que as lamas utilizadas na preparação da Fase 1 se encontravam menos aptas para o meio do que as utilizadas na preparação da Fase 2.

V.1.2. Percentagem de remoção de carbono orgânico dissolvido (COD)

A evolução da remoção de carbono orgânico dissolvido (COD) em termos percentuais nos ensaios C1 a C6 é apresentada na Figura V.4.

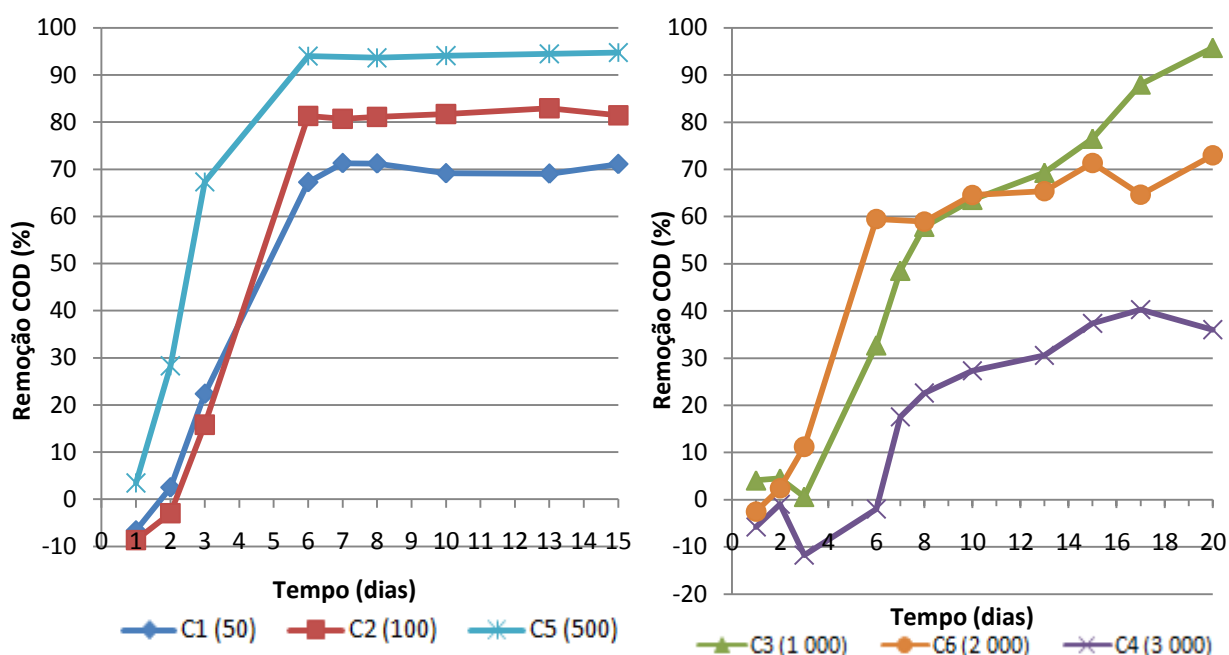


Figura V.4 - Evolução da percentagem de remoção de carbono orgânico dissolvido (COD) para os ensaios de 50 mg/L (C1), 100 mg/L (C2), 500 mg/L (C5), 1 000 mg/L (C3), 2 000 mg/L (C6) e 3 000 mg/L (C4) de DMAC

Tabela V.2 - Taxas de remoção de carbono orgânico dissolvido para ensaios os de 50 mg/L (C1), 100 mg/L (C2), 500 mg/L (C5), 1 000 mg/L (C3), 2 000 mg/L (C6) e 3 000 mg/L (C4) de DMAC

Concentrações (mg/L)	Intervalo de tempo considerado (d)	Taxa Remoção (mg C/mg SST·d)	Coefficiente correlação (R ²)
50 DMAC (C1)	1 – 6	0,011	0,99 ^(**)
100 DMAC (C2)	1 – 6	0,026	0,97 ^(*)
500 DMAC (C5)	0 – 8	0,051	0,92 ^(*)
1 000 DMAC (C3)	3 – 8	0,200	0,99 ^(**)
2 000 DMAC (C6)	1 – 6	0,155	0,96 ^(*)
3 000 DMAC (C4)	3 – 8	0,154	0,87 ^(n.s.)

(*) Probabilidade < 0,05 ; (**) Probabilidade < 0,01 ; (n.s.) não significativo

Em relação à remoção de carbono orgânico ao longo dos ensaios é possível observar-se que para as concentrações mais baixas de DMAC (ensaios C1, C2 e C5, respectivamente 50 mg/L, 100 mg/L e

500 mg/L de DMAC) a remoção de carbono orgânico aumentou de forma exponencial nos primeiros 6 dias de ensaio após um período inicial de aclimação, tendo depois ocorrido uma estabilização da remoção. A estabilização dos níveis de remoção de COD indicam que foi removida a maior parte do carbono orgânico assimilável, e o remanescente resultou da entrada dos microrganismos em respiração endógena. É possível observar que o ensaio C1 (50 DMAC), o de menor concentração, foi o que apresentou um valor mais baixo de remoção final, mas mesmo assim rondando os 70% ao fim de 6 dias. No ensaio C2 (100 DMAC) obtiveram-se resultados finais de remoção de cerca de 80% ao fim do mesmo tempo e por fim no ensaio C5 (500 DMAC) verificaram-se valores mais elevados de remoção, rondando os 95% em 6 dias. Relativamente às taxas de remoção para estes 3 ensaios é possível ver que estas aumentaram consoante o aumento de concentração de DMAC, tendo uma taxa de remoção superior no caso do ensaio C5 (500 DMAC) que entre estes foi o que apresentou melhor valor final de remoção sendo também o que atingiu o valor mais elevado de remoção mais rapidamente.

Nos ensaios com maiores concentrações de DMAC (ensaios C3, C6 e C4 respectivamente 1 000 mg/L 2 000 mg/L e 3 000 mg/L de DMAC) é possível observar que o ensaio C3 (1 000 DMAC) foi o que apresentou melhores valores finais de remoção, cerca de 95%, mas apenas no tempo 20. O valor de 70% de remoção foi atingido ao fim de 13 dias de incubação. O ensaio C6 (2 000 DMAC) registou valores finais de remoção perto dos 70%, mas só ao fim de 15 dias, passando por um aumento exponencial da remoção de COD até tempo 6 seguido de uma remoção gradual. Analisando as taxas de remoção destes dois ensaios, C3 e C6, para os intervalos considerados, observou-se que taxa aumentou com o aumento da concentração de DMAC e nos intervalos considerados os valores de remoção de COD eram idênticos pelo que através das taxas foi possível concluir que o ensaio C6 (2 000 DMAC) removeu maiores quantidades de DMAC por unidade de tempo, apesar de ter valores de remoção final inferiores ao ensaio C3 (1 000 DMAC).

Por último no ensaio C4 (3 000 DMAC), relativo à maior concentração de DMAC, a percentagem de remoção não foi além de 40% ao fim de 18 dias. Este ensaio inicialmente apresentou oscilações da

concentração de COD, como verificado pela Figura V.2, só se verificando um início da remoção de carbono orgânico após o 6º dia de incubação.

Desta forma, é possível dizer que até à concentração de 1 000 mg/L de DMAC (C3), esta substância foi biodegradável, após um período de aclimação de um a três dias, mas acima daquele valor ocorreu inibição dos microrganismos presentes. Com efeito o ensaio em que se registaram valores mais baixos de remoção de carbono orgânico foi o C4 que corresponde a uma concentração de 3 000 mg/L de DMAC, não se tendo verificado valores finais superiores a 40% de remoção. O ensaio C6 correspondente à concentração de 2 000 mg/L de DMAC, apresentou uma remoção final na ordem dos 70% após 15 dias de incubação, situando-se, portanto, esta dose no limiar da biodegradabilidade.

V.2. Ensaios com Dimetilacetamida (DMAC) e Dimetilamina (DMA)

Como mencionado anteriormente (Secção IV.1.2.1) foi estudado o comportamento da dimetilacetamida (DMAC) em conjunto com a dimetilamina (DMA) em meio aquoso através da mistura de diferentes concentrações de ambos os compostos. Foram testados quatro conjuntos diferentes divididos em duas fases. Os resultados obtidos encontram-se na Tabela B.1 e Tabela B.2 em anexo. Os valores apresentados resultam da média de duas réplicas realizadas para cada ensaio.

As concentrações de DMAC e DMA ensaiadas, os valores de carbono orgânico dissolvido presentes em cada ensaio no tempo 0, a quantidade de carbono orgânico dissolvido existente no ensaio branco (EB) no tempo inicial e a quantidade de carbono orgânico dissolvido presente no meio devido unicamente ao composto no tempo 0 encontram-se na Tabela V.3

Tabela V.3 - Especificação das concentrações de DMAC+DMA teóricas, de carbono orgânico dissolvido teóricas e de carbono orgânico dissolvido inicial para os ensaios de DMAC+DMA e para os ensaios de controlo (EB)

Ensaio	DMAC + DMA teórico (mg/L)	COD teórico (mg/L)	COD inicial (mg/L)	COD inicial EB (mg/L)	COD real composto (mg/L)
DD1	50 + 15	36	36,1	3,35	32,8
DD2	100 + 30	72	68,5	3,35	65,1
DD3	1 000 + 15	559	518,5	3,84	514,7
DD4	3 000 + 30	1 669	1 516,3	3,84	1 512,5

Como se pode verificar as concentrações mais baixas (ensaios DD1 e DD2) apresentaram um valor real de carbono orgânico dissolvido perto do teórico mas nas concentrações maiores (ensaios DD3 e DD4) as quantidades de carbono orgânico dissolvido iniciais já se situam um pouco abaixo do teórico o que pode estar relacionado com problemas de solubilidade dos compostos.

V.2.1. Evolução do carbono total dissolvido (CTD), carbono orgânico dissolvido (COD) e biomassa (SST)

De seguida apresentam-se os gráficos relativos à evolução da concentração do carbono total dissolvido (CTD) e do carbono orgânico dissolvido (COD) (Figura V.5 e Figura V.6).

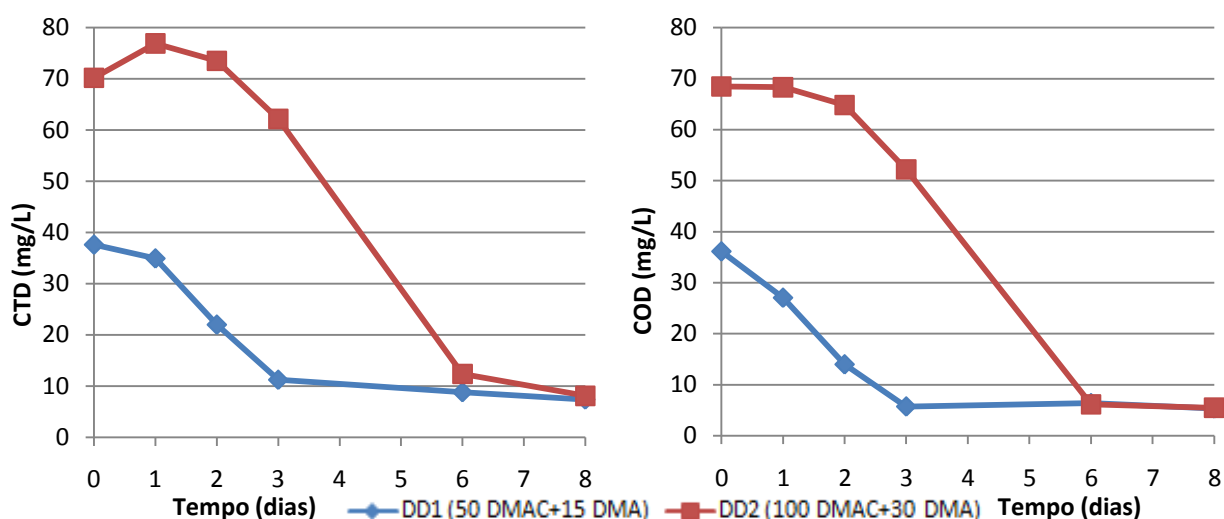


Figura V.5 - Variação ao longo do tempo das concentrações de carbono total dissolvido (CTD) e carbono orgânico dissolvido (COD) nos ensaios com 50 mg/L DMAC + 15 mg/L DMA (DD1) e 100 mg/L DMAC + 30 mg/L DMA (DD2)

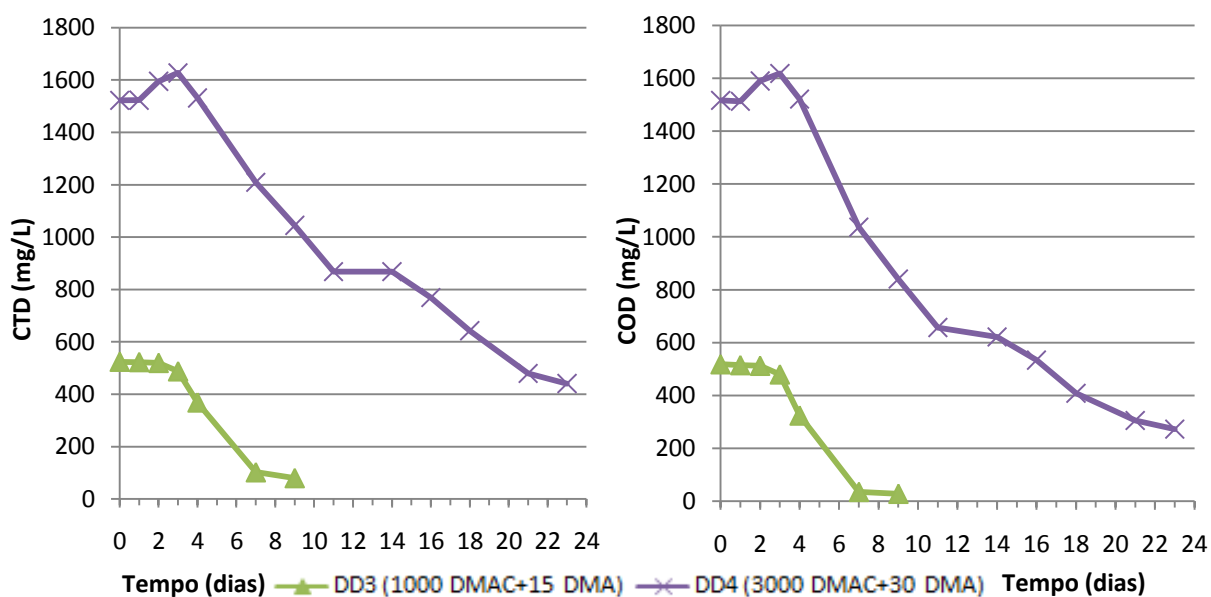


Figura V.6 - Variação ao longo do tempo das concentrações de carbono total dissolvido (CTD) e carbono orgânico dissolvido (COD) nos ensaios com 1 000 mg/L DMAC + 15 mg/L DMA (DD3) e 3 000 mg/L DMAC + 30 mg/L DMA (DD4)

Nas figuras V.5 e V.6 pode-se observar que apenas no ensaio com 50 DMAC + 15 DMA (DD1) ocorreu uma diminuição imediata do carbono orgânico dissolvido. Para as restantes misturas ocorreu um período de estagnação inicial, tendo mesmo ocorrido um aumento de COD no ensaio com concentrações mais elevadas de carbono (DD4). Isto pode ter sido devido à aclimação inicial da biomassa e também a alguma inibição devido às elevadas concentrações em estudo.

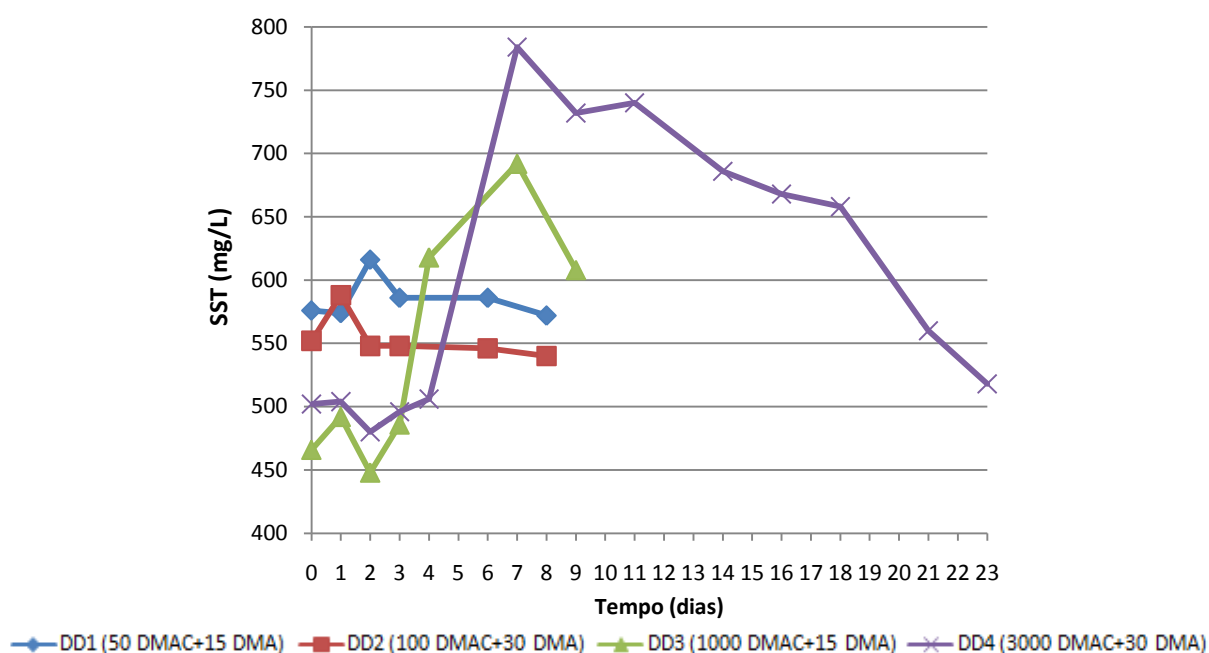


Figura V.7 - Variação ao longo do tempo das concentrações de sólidos suspensos totais (SST) nos ensaios com 50 mg/L DMAC + 15 mg/L DMA (DD1), 100 mg/L DMAC + 30 mg/L DMA (DD2), 1 000 mg/L DMAC + 15 mg/L DMA (DD3) e 3 000 mg/L DMAC + 30 mg/L DMA (DD4)

A evolução das concentrações da biomassa (SST), apresentada na Figura V.7, é congruente com a evolução do COD. Nos ensaios com menores concentrações de DMAC (ensaio DD1 e DD2) os microrganismos iniciaram o crescimento à custa do substrato (compostos orgânicos) mais depressa que nos ensaios de maiores concentrações de DMAC (ensaio DD3 e DD4). Após o desenvolvimento dos microrganismos ocorreu um decréscimo dos mesmos devido à falta de substrato no meio, entrando desta forma em respiração endógena.

V.2.2. Percentagem de remoção de carbono orgânico dissolvido (COD)

A evolução da remoção de carbono orgânico dissolvido (COD) em termos percentuais nos ensaios DD1 a DD4 é apresentada na Figura V.8.

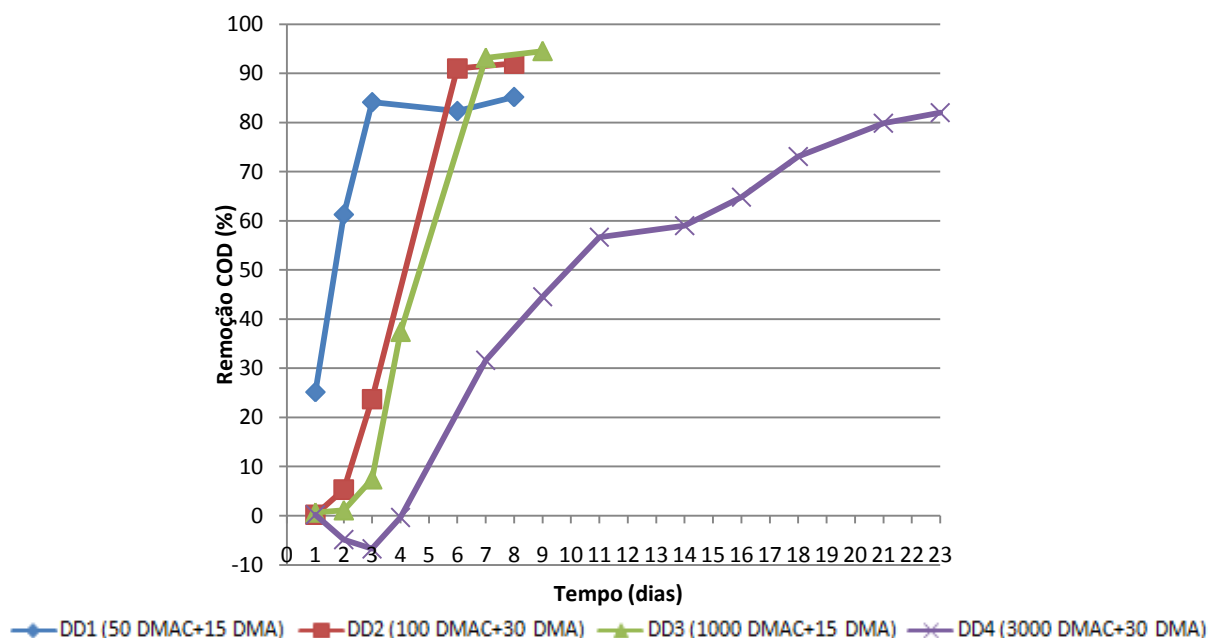


Figura V.8 - Variação ao longo do tempo da percentagem de remoção de carbono orgânico dissolvido (COD) nos ensaios com 50 mg/L DMAC + 15 mg/L DMA (DD1), 100 mg/L DMAC + 30 mg/L DMA (DD2), 1 000 mg/L DMAC + 15 mg/L DMA (DD3) e 3 000 mg/L DMAC + 30 mg/L DMA (DD4)

Tabela V.4 - Taxas de remoção de carbono orgânico dissolvido para os ensaios com 50 mg/L DMAC + 15 mg/L DMA (DD1), 100 mg/L DMAC + 30 mg/L DMA (DD2), 1 000 mg/L DMAC + 15 mg/L DMA (DD3) e 3 000 mg/L DMAC + 30 mg/L DMA (DD4)

Concentrações (mg/L)	Intervalo de tempo considerado (d)	Taxa (mg C/mg SST·d)	Coefficiente correlação (R^2)
50 DMAC + 15 DMA (DD1)	0 – 3	0,020	0,99 ^(**)
100 DMAC + 30 DMA (DD2)	1 – 6	0,022	0,97 ^(*)
1 000 DMAC + 15 DMA (DD3)	2 – 7	0,178	0,98 ^(*)
3 000 DMAC + 30 DMA (DD4)	3 – 11	0,192	0,99 ^(**)

(*) Probabilidade < 0,05 ; (**) Probabilidade < 0,01 ; (n.s.) não significativo

Relativamente à remoção percentual de carbono orgânico dissolvido (Figura V.8), é possível observar que todas as misturas estudadas atingiram os 70% de remoção, mas enquanto que para o ensaio DD1 (50 DMAC + 15 DMA) os 70% foram atingidos entre os tempos 2 e 3, para DD2

(100 DMAC + 30 DMA) e DD3 (1 000 DMAC + 15 DMA) a mesma percentagem só foi atingida após 5 a 6 dias de incubação. No ensaio DD4 (3 000 DMAC + 30 DMA) o valor de 70% de remoção foi atingido, mas apenas ao fim de 17 a 18 dias de incubação, sendo portanto esta mistura mais dificilmente biodegradável.

Observa-se também que as misturas que obtiveram melhores resultados de remoção, foram as compostas por concentrações intermédias correspondentes aos ensaios DD2 (100 DMAC + 30 DMA) e DD3 (1 000 DMAC + 15 DMA) em que atingiram 90% de remoção de carbono orgânico dissolvido em 4 a 5 dias de incubação. No ensaio DD1 (50 DMAC + 15 DMA) a remoção máxima de COD foi de cerca de 85%, o que significa que já não havia substrato disponível no meio para biodegradar e o COD remanescente pode ser atribuído à entrada dos microrganismos em respiração endógena. Por fim, no ensaio DD4 (3 000 DMAC + 30 DMA) a remoção máxima foi de cerca de 80%, mas apenas ao fim de 23 dias de incubação.

Nos ensaios DD1 (50 DMAC + 15 DMA), DD2 (100 DMAC + 30 DMA) e DD3 (1 000 DMAC + 15 DMA) a remoção de COD apresentou um comportamento semelhante entre si, com um aumento exponencial da percentagem de remoção de carbono orgânico durante os primeiros dias, havendo depois uma estagnação da quantidade percentual removida, por ter sido removido todo o COD assimilável pelo que o COD remanescente deverá ter como fonte a fracção de biomassa que entrou em respiração endógena.

V.3. Ensaios com Dimetilacetamida (DMAC) e Acrilonitrilo (AN)

Como mencionado anteriormente (Secção IV.1.2.3) foi estudada a biodegradabilidade de misturas de dimetilacetamida (DMAC) com acrilonitrilo (AN) em meio aquoso. Os resultados obtidos encontram-se na Tabela C.1 e Tabela C.2 em anexo. Os valores apresentados resultam da média de duas réplicas realizadas para cada ensaio.

As concentrações de DMAC e AN ensaiadas, os valores de carbono orgânico dissolvido presentes em cada ensaio no tempo 0, a quantidade de carbono orgânico dissolvido existente no ensaio branco (EB) no tempo inicial e a quantidade de carbono orgânico dissolvido presente no meio devido unicamente ao composto no tempo 0 encontram-se na Tabela V.5.

Tabela V.5 - Especificação das concentrações de DMAC+AN, de carbono orgânico dissolvido pretendidas e de carbono orgânico dissolvido inicial para os ensaios de DMAC+AN

Ensaio	DMAC + AN teórico (mg/L)	COD teórico (mg/L)	COD inicial (mg/L)	COD inicial EB (mg/L)	COD real composto (mg/L)
DA3	25 + 2	15	21,0	8,29	12,7
DA1	1 000 + 20	565	528,6	3,84	524,7
DA2	3 000 + 50	1 687	1 525,2	3,84	1 521,3

Analisando os gráficos referentes à evolução da concentração de carbono orgânico dissolvido (Figura V.9 e Figura V.10) cruzando-os com os dados da Tabela V.5, observa-se que o ensaio DA3 (25 DMAC + 2 AN) teve início com uma concentração de carbono orgânico perto da teórica, e os ensaios DA1 (1 000 DMAC + 20 AN) e DA2 (3 000 DMAC + 50 AN) têm concentrações de carbono orgânico dissolvido abaixo das teóricas tal como aconteceu nos ensaios anteriores para as concentrações mais elevadas.

V.3.1. Evolução do carbono total dissolvido (CTD), carbono orgânico dissolvido (COD) e biomassa (SST)

De seguida apresentam-se os gráficos relativos à evolução da concentração do carbono total dissolvido (CTD) e do carbono orgânico dissolvido (COD) (Figura V.9 e Figura V.10).

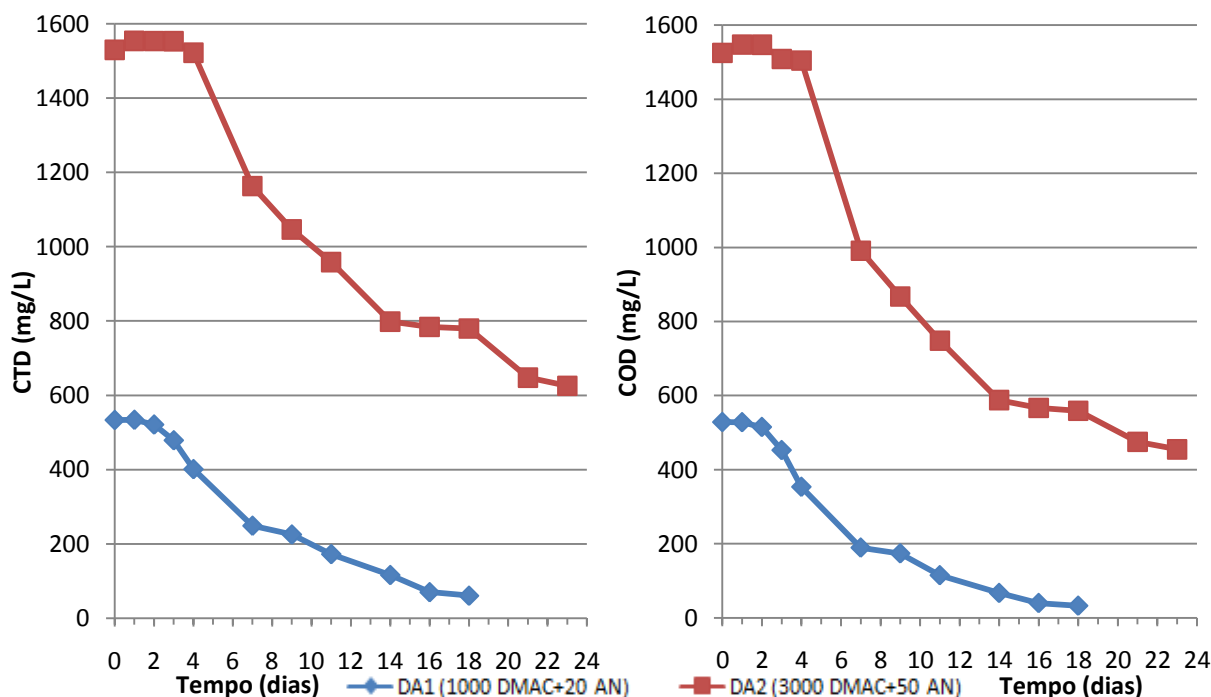


Figura V.9 - Variação ao longo do tempo das concentrações de carbono total dissolvido (CTD) e carbono orgânico dissolvido (COD) nos ensaios com 1 000 mg/L DMAC + 20 mg/L AN (DA1) e 3 000 mg/L DMAC + 50 mg/L AN (DA2)

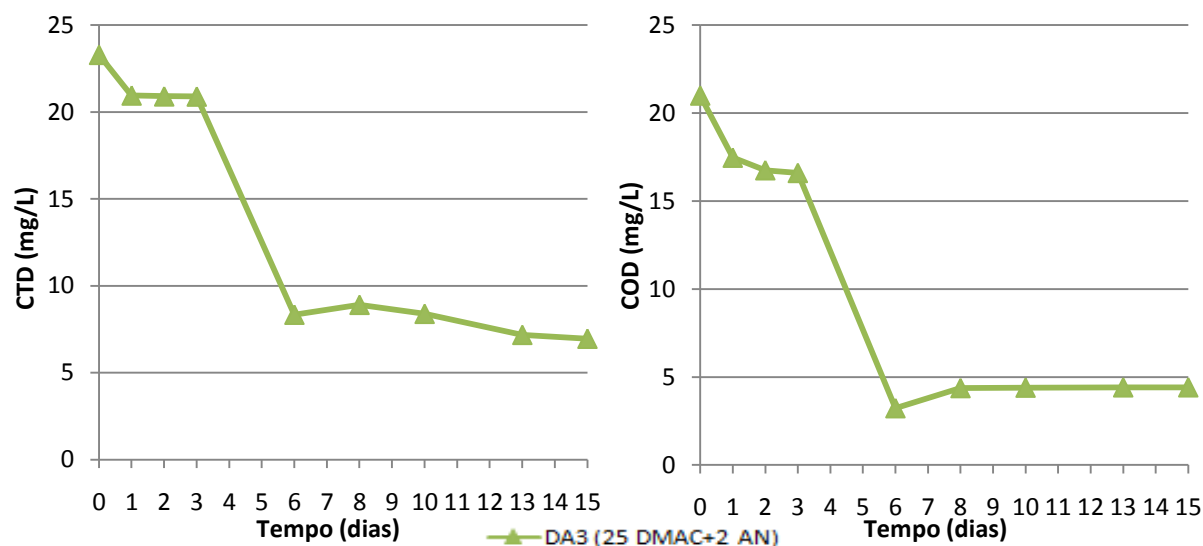


Figura V.10 - Variação ao longo do tempo das concentrações de carbono total dissolvido (CTD) e carbono orgânico dissolvido (COD) nos ensaios com 25 mg/L DMAC + 2 mg/L AN (DA3)

Nos ensaios DA1 (1 000 DMAC + 20 AN) e DA2 (3 000 DMAC + 50 AN) a remoção de COD teve um comportamento semelhante, mantendo-se a concentração de carbono orgânico dissolvido num valor sensivelmente constante até perto do tempo 3 dias após o que ocorreu um decréscimo.

Comportamento semelhante teve a evolução do carbono total dissolvido (Figura V.9 e Figura V.10). Por outro lado, o ensaio DA3 (25 DMAC + 2 AN) teve um comportamento diferente, inicialmente decresceu mas entre os dias 1 e 4 manteve um valor constante, havendo depois um abrupto decréscimo após o qual, cerca do dia 8, voltou a estabilizar a concentração de COD.

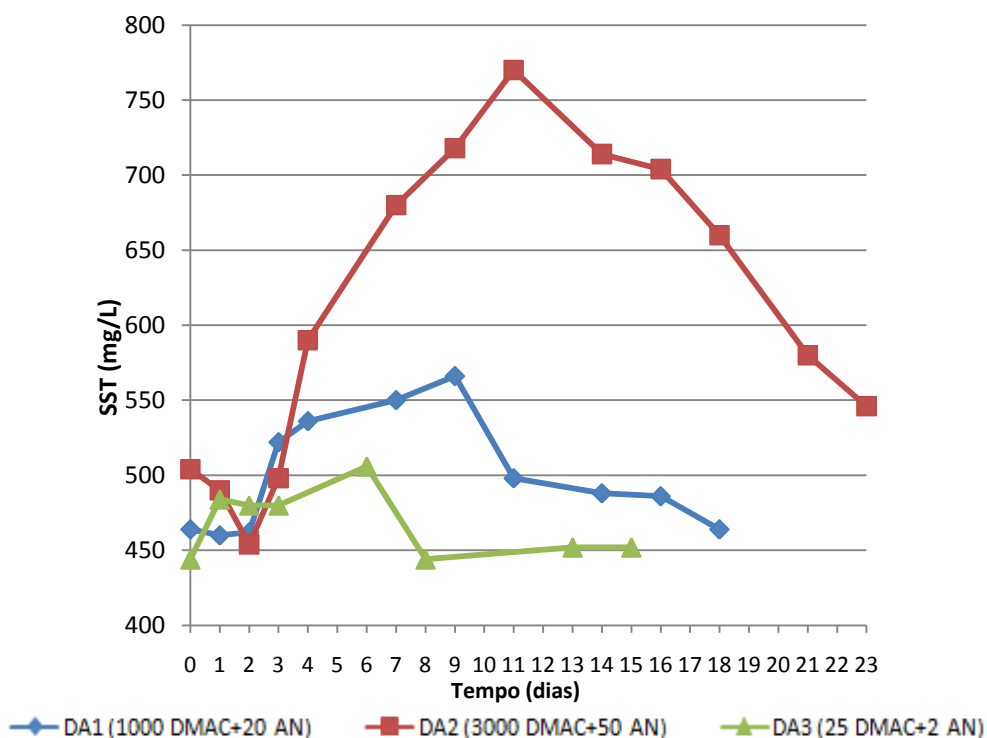


Figura V.11 - Variação ao longo do tempo das concentrações de sólidos suspensos totais (SST) nos ensaios com 1 000 mg/L DMAC + 20 mg/L AN (DA1), 3 000 mg/L DMAC + 50 mg/L DMA (DA2) e 25 mg/L DMAC + 2 mg/L AN (DA3)

Relativamente à evolução das concentrações de SST (Figura V.11) observou-se que na mistura DA1 (1 000 DMAC + 20 AN) inicialmente a concentração manteve um valor constante até ao 2º dia de incubação, consistente com a análise de COD (Figura V.9) que também manteve um valor constante para este intervalo, após o que ocorreu um aumento até ao tempo 9, em que atingiu o valor máximo seguindo-se um decréscimo da concentração de microrganismos pois estes entraram em respiração endógena por falta de substrato (carbono orgânico) para o seu desenvolvimento.

Por outro lado a mistura DA2 (3 000 DMAC + 50 AN) registou um comportamento inicial diferente do descrito anteriormente, neste os microrganismos necessitaram de um período de adaptação inicial pelo que ocorreu um decréscimo até ao tempo 2 o que é consistente com um aumento do COD no mesmo intervalo (Figura V.9) pois ocorreu a morte dos microrganismos libertando COD para o meio.

Após este intervalo ocorreu um aumento até se atingir um valor máximo de SST, correspondente à diminuição de COD no mesmo intervalo, de seguida registou-se um novo decréscimo de SST por falta de substrato suficiente para o seu desenvolvimento dos microrganismos.

Para a mistura DA3 (25 DMAC + 2 AN) registou-se um aumento da concentração de SST ao longo do tempo até ser atingido um valor máximo, no 6º dia de incubação, correspondente ao período em que a concentração de COD diminuiu de forma abrupta (Figura V.10), após o qual ocorreu um decréscimo gradual dos SST, tal como nos casos anteriores. De notar que nesta mistura entre os tempos 1 e 3 dias os valores de SST mantiveram-se constantes, sendo que para o mesmo intervalo a concentração de COD também se manteve constante (Figura V.10).

V.3.2. Percentagem de remoção carbono orgânico dissolvido (COD)

A evolução da remoção de carbono orgânico dissolvido (COD) em termos percentuais nos ensaios DA1 a DA3 é apresentada na Figura V.12.

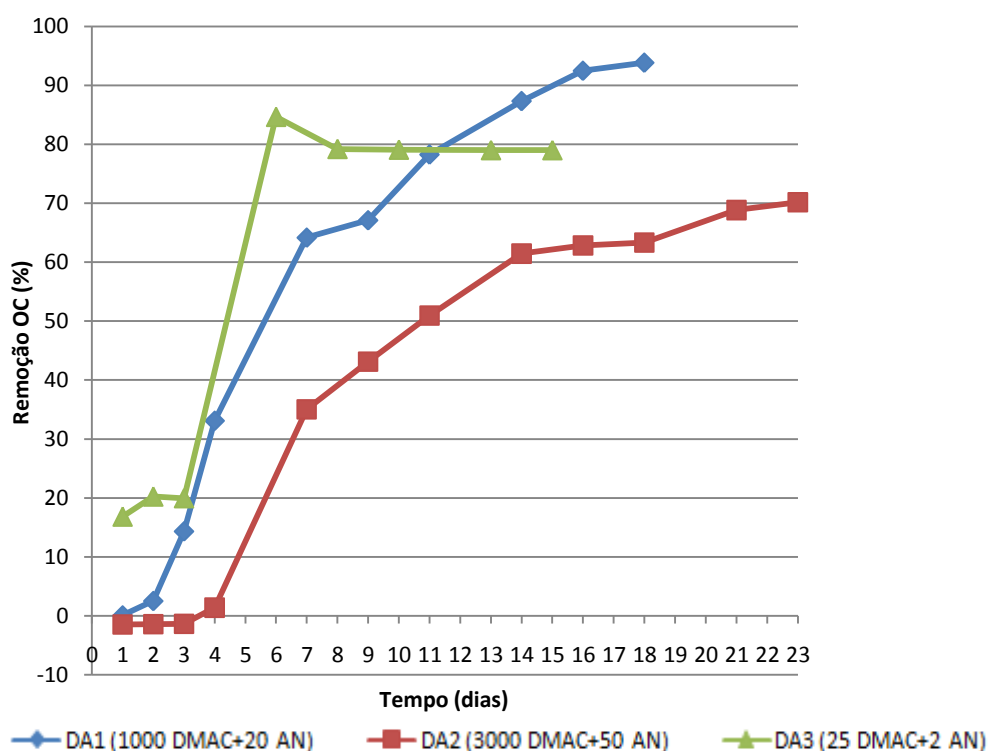


Figura V.12 - Variação ao longo do tempo da remoção percentual de carbono orgânico dissolvido (COD) nos ensaios com 1 000 mg/L DMAC + 20 mg/L AN (DA1), 3 000 mg/L DMAC + 50 mg/L DMA (DA2) e 25 mg/L DMAC + 2 mg/L AN (DA3)

Tabela V.6 - Taxas de remoção de carbono orgânico para os ensaios com 1 000 mg/L DMAC + 20 mg/L AN (DA1), 3 000 mg/L DMAC + 50 mg/L DMA (DA2) e 25 mg/L DMAC + 2 mg/L AN (DA3)

Concentrações (mg/L)	Intervalo de tempo considerado (d)	Taxa (mg C/mg SST·d)	Coefficiente correlação (R ²)
25 DMAC + 2 AN (DA3)	0 – 6	0,006	0,91 ^(*)
1 000 DMAC + 20 AN (DA1)	1 – 7	0,119	0,98 ^(**)
3 000 DMAC + 50 AN (DA2)	2 – 14	0,140	0,95 ^(**)

(*) Probabilidade < 0,05 ; (**) Probabilidade < 0,01 ; (n.s.) não significativo

Analisando a evolução da percentagem de remoção de carbono orgânico dissolvido (Figura V.12) é possível observar que no ensaio DA1 (1 000 DMAC + 20 AN) foi atingida uma remoção de cerca de 95% ao fim de 18 a 19 dias de incubação, no entanto os 70% de remoção ocorreram perto do tempo 9, pelo que a mistura pode ser considerada biodegradável. Por outro lado a mistura DA2 (3 000 DMAC + 50 DMA) foi a que apresentou valores finais de remoção mais baixos, tendo os 70% de remoção sido atingidos apenas no último tempo de ensaio (dia 23) donde se concluiu que esta mistura é dificilmente biodegradável. Por fim, para o ensaio DA3 (25 DMAC + 2 AN) observaram-se resultados em que o valor final de remoção rondou os 80%, sendo este o ensaio em que o valor de 70% de remoção foi atingido mais rapidamente, cerca de 5 dias de incubação. Para este último ensaio ocorreu também uma estabilização da remoção a partir do tempo 6, simbolizando o esgotamento do substrato e a entrada em respiração endógena dos microrganismos existentes no meio.

V.4. Ensaios com Dimetilacetamida (DMAC), Dimetilamina (DMA) e Acrilonitrilo (AN)

Como mencionado anteriormente (Secção IV.1.2.4) foi estudada a influência de misturas de dimetilacetamida (DMAC) com dimetilamina (DMA) e acrilonitrilo (AN) sobre a biodegradabilidade do meio. Os resultados obtidos encontram-se na Tabela D.1 e Tabela D.2 em anexo. Os valores apresentados resultam da média de duas réplicas realizadas para cada ensaio.

As concentrações de DMAC, DMA e AN ensaiadas, os valores de carbono orgânico dissolvido presentes em cada ensaio no tempo 0, a quantidade de carbono orgânico dissolvido existente no ensaio branco (EB) no tempo inicial e a quantidade de carbono orgânico dissolvido presente no meio devido unicamente ao composto no tempo 0 encontram-se na Tabela V.7.

Tabela V.7 - Especificação das concentrações de DMAC+DMA+AN teóricas, de carbono orgânico dissolvido teóricas e de carbono orgânico dissolvido inicial para os ensaios de DMAC+DMA+AN e para os ensaios de controlo (EB)

Ensaio	DMAC + DMA + AN teórico (mg/L)	COD teórico (mg/L)	COD inicial (mg/L)	COD inicial EB (mg/L)	COD real composto (mg/L)
DDA1	25 + 7,5 + 2	19	23,5	8,29	15,2
DDA2	500 + 7,5 + 20	294	268,9	8,29	260,9
DDA3	1 500 + 15 + 50	869	783,9	8,29	775,6

Como se pode verificar a concentração inicial de carbono orgânico dissolvido da mistura DDA1 (25 DMAC + 7,5 DMA + 2 AN) referente apenas aos compostos encontrou-se perto da concentração teórica, as concentrações em carbono orgânico dissolvido real dos ensaios DDA2 (500 DMAC + 7,5 DMA + 20 AN) e DDA3 (1 500 DMAC + 15 DMA + 50 AN) encontraram-se abaixo dos valores teóricos, tal como aconteceu nos ensaios anteriores para as concentrações mais elevadas.

V.4.1. Evolução do carbono total dissolvido (CTD), carbono orgânico dissolvido (COD) e biomassa (SST)

De seguida apresentam-se os gráficos relativos à evolução da concentração do carbono total dissolvido (CTD) e do carbono orgânico dissolvido (COD) (Figura V.13 e Figura V.14).

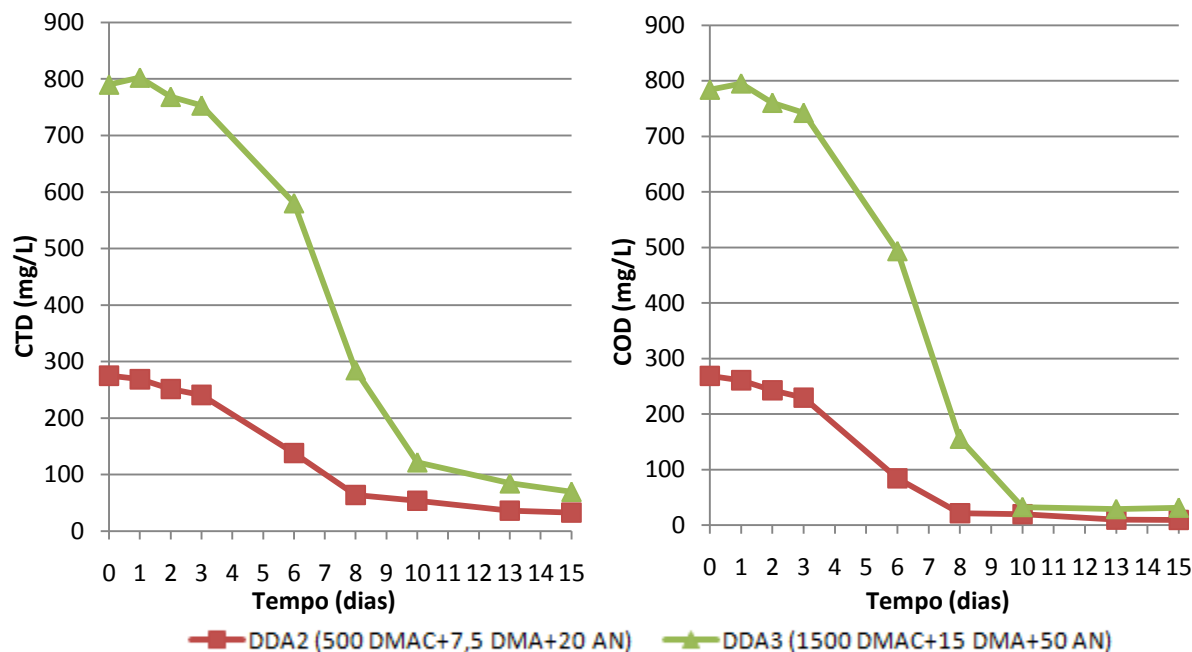


Figura V.13 - Variação ao longo do tempo das concentrações de carbono total dissolvido (CTD) e carbono orgânico dissolvido (COD) nos ensaios com 500 mg/L DMAC + 7,5 mg/L DMA + 20 mg/L AN (DDA2) e 1500 mg/L DMAC + 15 mg/L DMA + 50 mg/L AN (DDA3)

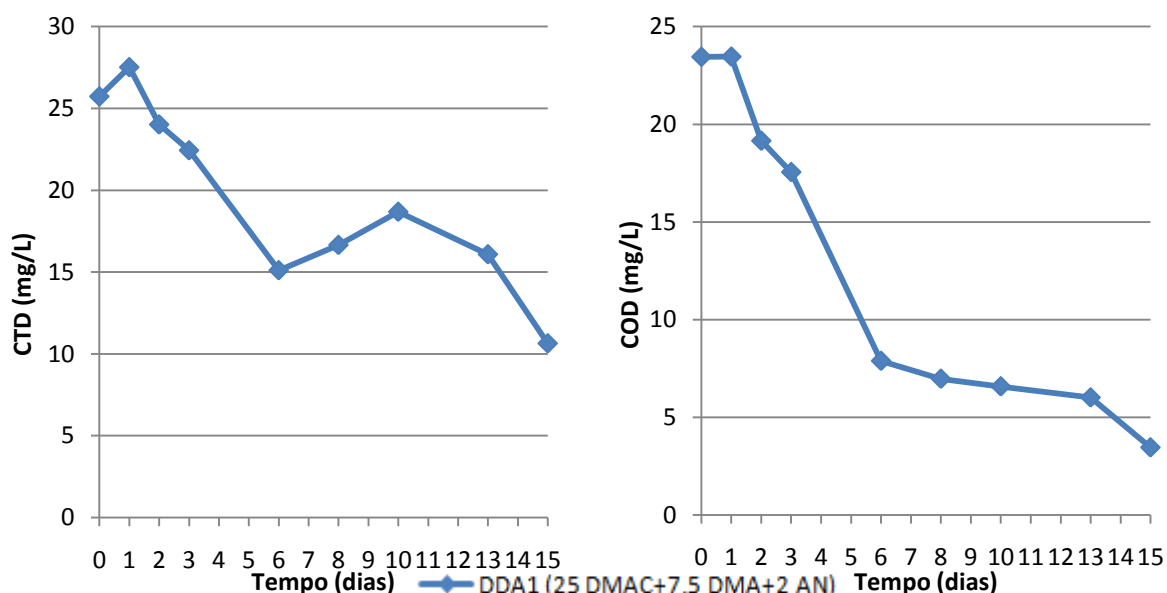


Figura V.14 - Variação ao longo do tempo das concentrações de carbono total dissolvido (CTD) e carbono orgânico dissolvido (COD) nos ensaios com 25 mg/L DMAC + 7,5 mg/L DMA + 2 mg/L AN (DDA1)

Analisando os gráficos referentes à evolução da concentração de carbono total e orgânico dissolvidos (Figura V.13 e Figura V.14) é possível observar que a remoção de COD das misturas DDA2 (500 DMAC + 7,5 DMA + 20 AN) e DDA3 (1500 DMAC + 15 DMA + 50 AN) tiveram comportamentos

semelhantes, caracterizados por inicialmente não ocorrer uma variação significativa da concentração dando-se depois uma diminuição abrupta após o que ocorreu uma nova estabilização. De notar também, que a evolução da concentração do carbono orgânico nestes dois ensaios (Figura V.13) foi semelhante à evolução da concentração do carbono total dissolvido.

Relativamente ao ensaio em que foram utilizadas as menores concentrações dos compostos, DDA1 (25 DMAC + 7,5 DMA + 2 AN) através da análise da Figura V.14 foi possível identificar-se no carbono total a influência do carbono inorgânico presente no meio pois, os gráficos têm comportamentos um pouco diferentes. Analisando apenas a evolução da concentração do carbono orgânico dissolvido foi possível observar-se que no início o seu valor se manteve constante ocorrendo depois um abrupto decréscimo após o qual a diminuição passou a ser gradual até ser atingido um valor mínimo de carbono orgânico no último tempo de ensaio.

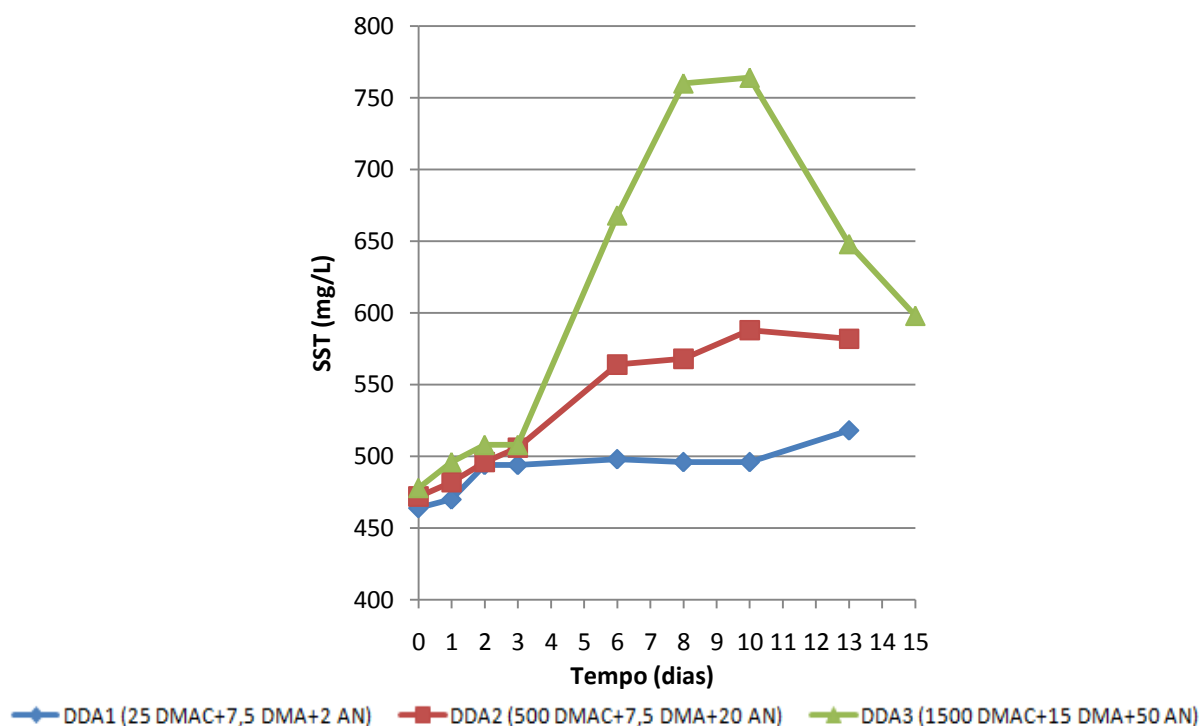


Figura V.15 - Variação ao longo do tempo das concentrações de sólidos suspensos totais (SST) nos ensaios 25 mg/L DMAC + 7,5 mg/L DMA + 2 mg/L AN (DDA1), 500 mg/L DMAC + 7,5 mg/L DMA + 20 mg/L AN (DDA2) e 1 500 mg/L DMAC + 15mg/L DMA + 50 mg/L AN (DDA3)

A evolução dos SST na mistura DDA1 (25 DMAC + 7,5 DMA + 2 AN) traduziu-se por um ligeiro aumento no início, até ao 2º dia de incubação, depois manteve uma concentração constante ao longo dos restantes dias de incubação. Este resultado foi consistente com os valores de COD (Figura

V.14) pois esta mistura contém valores baixos de COD pelo que os microrganismos não conseguiam desenvolver-se de forma muito acentuada como nos casos em que existia mais substrato (COD).

No caso da mistura DDA2 (500 DMAC + 7,5 DMA + 20 AN) os SST registaram um aumento de concentração gradual ao longo de todo o ensaio, o que é congruente com a avaliação de COD que manteve um decréscimo ao longo de todo o ensaio (Figura V.13), pois o COD foi utilizado como substrato para o desenvolvimento dos microrganismos.

A mistura DDA3 (1 500 DMAC + 15 DMA + 50 AN) registou um comportamento dos SST diferente dos descritos anteriormente. Neste caso observou-se um aumento gradual até ao 3º dia, sendo que entre o tempo 3 e 10 de incubação houve um aumento exponencial, seguindo-se de um decréscimo abrupto. Este decréscimo foi consistente com a evolução de COD (Figura V.13) que após este intervalo de tempo registou valores muito baixos, o que significa que os microrganismos não tinham substrato necessário ao seu desenvolvimento.

V.4.2. Percentagem de remoção de carbono orgânico dissolvido (COD)

A evolução da remoção de carbono orgânico dissolvido (COD) em termos percentuais nos ensaios DDA1 a DDA3 é apresentada na Figura V.16.

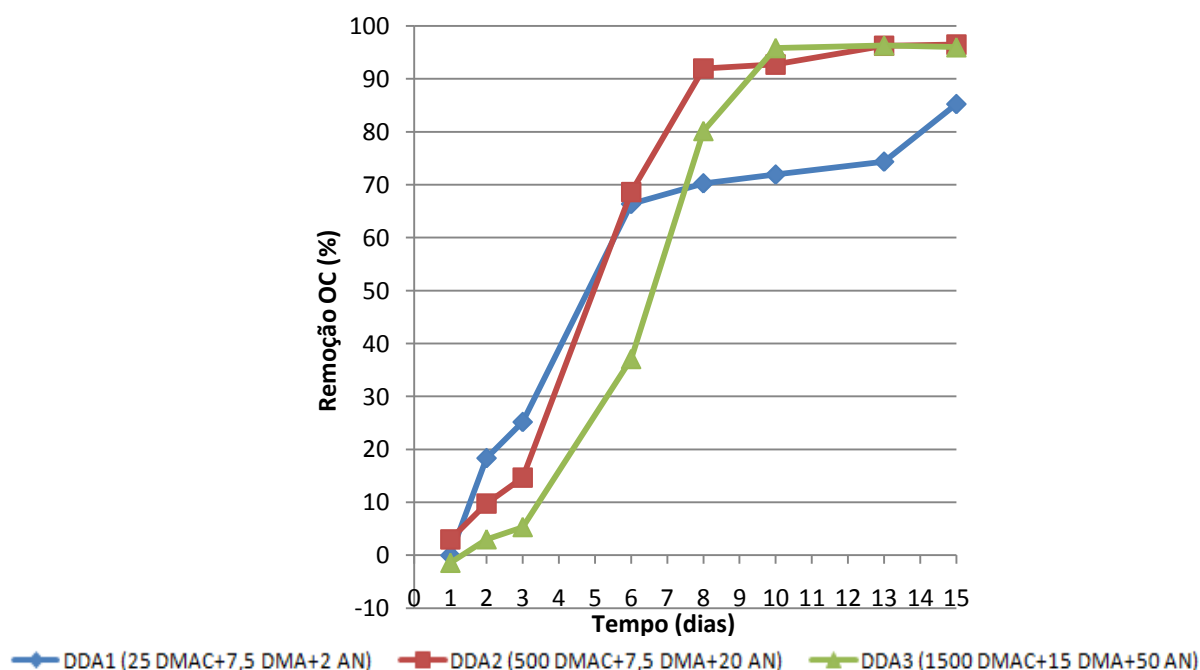


Figura V.16 - Variação ao longo do tempo da remoção percentual de carbono orgânico dissolvido (COD) nos ensaios 25 mg/L DMAC + 7,5 mg/L DMA + 2 mg/L AN (DDA1), 500 mg/L DMAC + 7,5 mg/L DMA + 20 mg/L AN (DDA2) e 1 500 mg/L DMAC + 15mg/L DMA + 50 mg/L AN (DDA3)

Tabela V.8 - Taxas de remoção do carbono orgânico dissolvido para os ensaios com 25 mg/L DMAC + 7,5 mg/L DMA + 2 mg/L AN (DDA1), 500 mg/L DMAC + 7,5 mg/L DMA + 20 mg/L AN (DDA2) e 1 500 mg/L DMAC + 15mg/L DMA + 50 mg/L AN (DDA3)

Concentrações (mg/L)	Intervalo de tempo considerado (d)	Taxa (mg C/mg SST·d)	Coefficiente correlação (R ²)
25 DMAC + 7,5 DMA + 2 AN (DDA1)	1 – 6	0,006	0,91 ^(**)
500 DMAC + 7,5 DMA + 20 AN (DDA2)	1 – 8	0,070	0,98 ^(**)
1 500 DMAC + 15 DMA + 50 AN (DDA3)	1 – 10	0,147	0,95 ^(**)

(*) Probabilidade < 0,05 ; (**) Probabilidade < 0,01 ; (n.s.) não significativo

Em relação à remoção percentual de carbono orgânico dissolvido (Figura V.16) foi possível observar-se que os ensaios DDA2 (500 DMAC + 7,5 DMA + 20 AN) e DDA3 (1 500 DMAC + 15 DMA + 50 AN) foram os que apresentaram melhores resultados de remoção final, rondando os 96%, enquanto que DDA1 (25 DMAC + 7,5 DMA + 2 AN) teve um resultado final de remoção de cerca de 86%. Tal como nos casos anteriores o valor da taxa de remoção de COD aumentou consoante o aumento da concentração de carbono orgânico presente no meio, sendo que no caso da mistura DDA1 o valor da taxa foi muito baixo uma vez que a quantidade de carbono orgânico no meio era também muito baixa.

Por outro lado, foi no ensaio DDA2 (500 DMAC + 7,5 DMA + 20 AN) que se atingiu mais rapidamente os 70% de remoção de carbono orgânico (6º dia), valor necessário para a mistura ser considerada biodegradável. O ensaio DDA1 (25 DMAC + 7,5 DMA + 2 AN) atingiu aquele valor perto do tempo 8, enquanto que no ensaio DDA3 (1 500 DMAC + 15 DMA + 50 NA) o mesmo valor foi alcançado entre os tempos 7 e 8.

V.5. Análise comparativa

Tabela V.9- Resumo das concentrações de carbono orgânico dissolvido, concentrações estudadas, remoções finais e taxas de remoção para todos os ensaios estudados

Ensaio	COD inicial (mg/L)	Concentração (mg/L)			Remoção final (%)	Tempo (intervalo) em que se atinge a remoção de 70% (d)	Taxa de remoção de COD (mg C/mg SST·d)
		DMAC	DMA	AN			
C1	30,0	50	-	-	71,1	6 – 7	0,011
C2	54,0	100	-	-	81,5	5 – 6	0,026
C5	227,6	500	-	-	94,8	3	0,051
C3	539,2	1 000	-	-	95,8	13	0,110
C6	931,4	2 000	-	-	73,0	15	0,155
C4	1 517,2	3 000	-	-	36,0	-	0,154
DD1	36,1	50	15	-	85,2	2 – 3	0,020
DD2	68,5	100	30	-	92,0	5	0,022
DD3	518,5	1 000	15	-	94,5	6	0,178
DD4	1 516,3	3 000	30	-	82,0	17 – 18	0,192
DA3	21,0	25	-	2	79,0	5 – 6	0,006
DA1	528,6	1 000	-	20	93,9	9 – 10	0,119
DA2	1 525,2	3 000	-	50	70,2	23	0,140
DDA1	23,5	25	7,5	2	85,3	8	0,006
DDA2	268,9	500	7,5	20	96,5	6	0,070
DDA3	783,9	1 500	15	50	96,0	7 – 8	0,147

Comparando estes dados é possível observar que a DMA teve influência positiva na biodegradabilidade das misturas de DMAC com DMA, pois todas as misturas aumentaram a percentagem de remoção final e atingiram o patamar dos 70% de remoção de carbono orgânico dissolvido num período de tempo inferior comparativamente aos ensaios de DMAC isolada, com concentrações de carbono equivalentes. De notar que a adição de 30 mg/L de DMA à concentração de 3 000 mg/L de DMAC tornou esta mistura, que era considerada muito dificilmente biodegradável, apenas dificilmente biodegradável. Este aumento da biodegradabilidade das misturas por influência da DMA observa-se também no aumento das taxas de remoção de carbono das misturas, relativamente aos ensaios de DMAC correspondentes, no entanto no caso do ensaio DD2 (100 DMAC + 30 DMA) ocorreu uma pequena redução do valor da taxa, relativamente ao ensaio C2 (100 DMAC) o que pode ter ficado a dever-se ao facto de no ensaio DD2 ter havido uma maior concentração de biomassa, pelo que cada unidade de carbono removida por cada unidade de biomassa era menor.

A adição de AN também teve influência positiva na biodegradabilidade das misturas com DMAC, no entanto observou-se que influenciou menos do que a adição de DMA. As misturas de DMAC com AN mantiveram o mesmo patamar de remoção final de carbono orgânico, ou valores superiores, da mesma forma que o valor de 70% de remoção foi atingido mais rapidamente, relativamente aos correspondentes ensaios apenas com DMAC, o que demonstra a influência positiva da adição daquele composto. De notar que, o ensaio DA3 (25 DMAC + 2 AN) não teve correspondência nos ensaios com DMAC isolada porém, comparando com o ensaio C1 (50 DMAC) observou-se que DA3 obteve melhores resultados de remoção final, ou seja a adição de AN facilitou a biodegradabilidade desta mistura, sendo a concentração de DMAC em DA3 metade da encontrada em C1, e sabendo que a biodegradabilidade da DMAC isolada melhorou até à concentração de 500 mg/L esperava-se que DA3 regista-se valores inferiores aos de C1. A análise das taxas de remoção destas misturas evidenciaram, para o intervalo de tempo em que ocorreu um decréscimo acentuado do COD, um aumento da velocidade de remoção de carbono consoante o aumento da concentração inicial de COD em cada mistura, desta forma DA3 (25 DMAC + 2 AN) apresentou uma taxa muito inferior a DA2 (3 000 DMAC + 50 AN).

Analisando-se os resultados obtidos para a mistura dos 3 compostos, observou-se que DDA1 composto por 25 mg/L DMAC + 7,5 mg/L DMA + 2 mg/L AN, quando comparado com DA3 (25 DMAC + 2 AN) apesar de apresentar melhores valores de remoção final, passando de 79% para 85%, tem valores de taxa de remoção iguais e o patamar dos 70% de remoção demora mais tempo a ser atingido. Desta forma o incremento de DMA na mistura não se traduziu por uma grande influência nem positiva nem negativa, apenas fez com que o tempo de degradação fosse mais longo. Por outro lado, comparando a mesma mistura DDA1 com a mistura DD1 (50 DMAC + 15 DMA) em que as concentrações de DMAC e DMA são o dobro, observou-se que a remoção final se manteve no mesmo patamar. No entanto, o valor de 70% demorou mais tempo a ser atingido e o valor da taxa de remoção decresceu, devido aos efeitos da adição de AN. Por outro lado, e face aos resultados

obtidos para a mistura de DMAC com DMA esperava-se que DDA1 obtivesse melhores valores do que DD1, pelo que o incremento de AN apenas prolongou o tempo de degradação da mistura.

Comparando a mistura DDA2 (500 DMAC + 7,5 DMA + 20 AN) com o ensaio C5, correspondente a 500 mg/L DMAC, observou-se que houve um aumento da remoção final bem como da taxa de remoção de COD, aumento que ocorreu por existir mais carbono para remover. Por outro lado, o valor de 70% de remoção demorou mais tempo a ser atingido passando de 3 para 6 dias. Desta forma, é possível concluir que a adição de AN e DMA têm pouca influência quando adicionadas a esta concentração de DMAC. Comparando DDA2 (500 DMAC + 7,5 DMA + 20 AN) com o ensaio DD3 (1 000 DMAC + 15 DMA), em que existia o dobro da concentração de DMAC e de DMA observou-se que o valor final de remoção aumentou um pouco, o tempo em que os 70% de remoção foi atingido manteve-se e a taxa de remoção de DDA2 diminuiu, consequência da menor concentração de carbono presente inicialmente. Uma vez que as concentrações na mistura DD3 são maiores do que em DDA2 pode-se dizer que a mistura DDA2 por influência do acrilonitrilo demora mais tempo a biodegradar do que o que se esperaria num ensaio com idênticas concentrações mas contendo apenas DMAC e DMA.

Comparando a mistura DDA3 (1 500 DMAC + 15 DMA + 50 AN) com a mistura DA2 (3 000 DMAC + 50 AN) em que no segundo caso existia o dobro de DMAC, era de esperar que em DDA3 se obtivessem valores de remoção superiores ou a mesma remoção fosse atingida mais rapidamente, pois parece que a adição de DMA acelera o processo de biodegradação e a concentração de DMAC é menor. O que se observou foi que o valor final de remoção aumentou, bem como a taxa de remoção de COD, e o valor de 70% de remoção foi atingido mais rapidamente. Daqui se conclui que a adição da DMA à mistura de DMAC com AN tornou a mistura mais rapidamente biodegradável. Por outro lado, comparando esta mesma mistura DDA3 com a concentração de 1 000 mg/L DMAC (C3) e com o ensaio C6 (2 000 DMAC), visto 1 500 mg/L do ensaio DDA3 se encontrar no intervalo destes 2 valores de DMAC, observou-se que a mistura teve um aumento da remoção final de COD e diminuiu o tempo para atingir 70% de remoção. Relativamente à taxa de remoção,

manteve-se entre as correspondentes a C3 e C6. Assim, é possível afirmar que a adição dos compostos AN e DMA à DMAC tornam a mistura mais rapidamente biodegradável.

VI. Conclusões

Os resultados obtidos nos ensaios efectuados com o composto DMAC em meio aquoso permitiram concluir que apenas concentrações de 3 000 mg/L são de muito difícil biodegradação enquanto as de 1 000 mg/L e de 2 000 mg/L, embora continuem a ser dificilmente biodegradáveis, foram removidas mais rapidamente apresentando taxas de remoção relativamente elevadas. As restantes concentrações estudadas (50 mg/L, 100 mg/L e 500 mg/L) não apresentaram quaisquer problemas de biodegradabilidade, verificando-se mesmo que na de 500 mg/L o composto era um bom substrato para os microrganismos pois atingiram-se os 70% de remoção ao fim de 3 dias. Relativamente às taxas de remoção a correspondente à concentração de 50 mg/L de DMAC foi a menor pois era aquela em que existia menor concentração de carbono, pelo que a capacidade de cada unidade de biomassa para utilizar carbono era também menor.

Após o estudo da DMAC isolada realizaram-se ensaios com misturas de DMAC com DMA. Os resultados obtidos permitiram concluir que a mistura de 3 000 mg/L DMAC com 30 mg/L DMA (DD4) era dificilmente biodegradável e que as misturas 1 000 mg/L DMAC com 15 mg/L DMA (DD3), 100 mg/L DMAC com 30 mg/L DMA (DD2) e 50 mg/L DMAC com 15 mg/L DMA (DD1) podiam-se considerar como biodegradáveis, uma vez que atingiram 70% de remoção de COD num tempo inferior a 14 dias. Comparando estes resultados com os obtidos para o estudo da DMAC isolada foi possível concluir que a adição de DMA influencia positivamente a biodegradabilidade do meio uma vez que para idênticas concentrações de DMAC a adição de DMA aumentou a percentagem de remoção final de COD ou o tempo em que os mesmos valores de remoção foram atingidos. Desta forma, as misturas tornaram-se mais facilmente biodegradáveis. De notar que, quando adicionada DMA à DMAC, as taxas de remoção no geral aumentaram relativamente às observadas para

correspondentes valores de DMAC, uma vez que além da quantidade de substrato (COD) ser mais elevada aumentou também a quantidade de microrganismos presentes.

Os ensaios em que foram misturados DMAC e AN permitiram concluir que a mistura de 3 000 mg/L DMAC com 50 mg/L AN (DA2) era dificilmente biodegradável, enquanto que as misturas 1 000 mg/L DMAC com 20 mg/L AN (DA1) e 25 mg/L DMAC com 2 mg/L AN (DA3) foram mais facilmente biodegradáveis, nomeadamente a mistura do ensaio DA3. Comparando estes ensaios com os realizados apenas com DMAC foi possível concluir que o acrilonitrilo teve uma influência positiva na biodegradabilidade das misturas, tal como a DMA. Também neste caso as taxas de remoção aumentaram na generalidade.

Relativamente às misturas dos três compostos DMAC, DMA e AN, foi possível concluir que todas as misturas das concentrações ensaiadas eram biodegradáveis pois atingiram o patamar dos 70% de remoção ao fim de 7/8 dias e apresentaram remoções finais entre 85% e 95%. Tal como no caso anterior, as taxas de remoção na generalidade aumentaram face aos ensaios de outras misturas com as concentrações correspondentes, devido ao aumento de concentração de COD e ao aumento de biomassa nestas misturas.

Desta forma, conclui-se que a concentração de 3 000 mg/L de DMAC, isolada ou em mistura, é dificilmente biodegradável. Porém em mistura a DMAC tornou-se mais facilmente biodegradável, sendo que se obteve melhores resultados quando adicionada DMA à DMAC do que quando se adicionou AN à mesma concentração de DMAC. As taxas de remoção são mais elevadas, portanto a degradação ocorre mais rapidamente, sobretudo no caso da mistura de 3 000 mg/L de DMAC com 30 mg/L de DMA.

Em suma, a adição de DMA tornou mais facilmente biodegradáveis concentrações equivalentes de DMAC isolado ou em mistura com AN. Assim é possível concluir que a DMA teve uma influência positiva na biodegradação quando misturada com os restantes compostos. O acrilonitrilo tem também uma influência positiva na biodegradabilidade das misturas com DMAC, no entanto a sua

acção é menos demarcada do que no caso da DMA, tal facto pode dever-se à possível volatilização do acrilonitrilo, visto este composto ser muito volátil.

VII. Proposta de trabalho futuro

Como possível trabalho futuro, com vista à continuidade do estudo realizado, propõe-se a realização de novos ensaios de biodegradabilidade tanto do composto dimetilamina (DMA) isolado, como o estudo dos compostos acrilonitrilo e dimetilacetamida, isolados e em conjunto e em concentrações diferentes das estudadas. Também se deverá ensaiar a mistura dos três compostos em concentrações diferentes das analisadas neste trabalho, de maneira a que seja comparar a biodegradabilidade das várias misturas já estudadas com outras concentrações passíveis de serem encontradas nas águas residuais. Tal estudo teria como objectivo principal a melhor compreensão e caracterização do comportamento dos diferentes compostos no meio, em concentrações que normalmente ocorrem no efluente.

VIII. Bibliografia

- Agência Europeia do Ambiente (AEA). 1998. *Sistemas de águas residuais urbanas - um guia para não especialistas*. Luxemburgo: Serviço das Publicações Oficiais das Comunidades Europeias
- American Public Health Association (APHA); American Water Works Association (AWWA); Water Environment Federation (WEF). 1998. *Standard methods for the examination of water and wastewater*. 18th Edition. USA: United Book Press, Inc.. 1100 pp.
- Araújo, M. & Castro, E.M.M. 1987. *Manual de Engenharia Têxtil*, vol. 1. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian. 694 pp.
- Castro, E. M. M. 1984. *A qualidade dos têxteis*. Lisboa: A Regra do Jogo Edições. 121 pp.
- Decreto-Lei nº 236/98, de 1 de Agosto de 1998 – estabelece normas, critérios e objectivos de qualidade com a finalidade de proteger o meio aquático e melhorar a qualidade das águas em função dos seus principais usos, DIÁRIO DA REPÚBLICA – I SÉRIE – A .
- Directiva nº67/548/CEE, do Conselho, de 27 de Junho de 1967 – relativa à aproximação das disposições legislativas, regulamentares e administrativas respeitantes à classificação, embalagem e rotulagem das substâncias perigosas.
- Duarte, E. A. & Queda, A. C. C. 2008. *Guia de métodos de análise laboratorial para apoio às sessões laboratoriais*. Lisboa: Associação de Estudantes Insituto Superior de Agronomia.47 pp.
- Engelhardt, A. 2009. *The fiber year 2008/09: A world survey on textile and nonwovens industry Issue 9*. Germany: Oerkilon Textile GmbH & Co. KG.92 pp.
- Fonseca, J. C. L. & Silva, M. R. A. & Bautitz, I. R.& Nogueira & R. F. P. & Marchi, M. R. R. 2006. *Avaliação da confiabilidade analítica das determinações de carbono orgânico total (COT)*. **vol. 31, nº 3**. Brasil (São Paulo): Eclética Química. p. 47 - 52.
- Long, G. & Meek, M.E. & Cureton, P. 2002. ACRYLONITRILE. *Concise International Chemical Assessment Document 39*. Geneva: World Health Organization. 58 pp.
- Metcalf & Eddy. 2004. *Wastewater Engineering, Treatment and Reuse*. 4th Edition. New York: McGraw-Hill.1819pp.
- Nogueira, R. B. & Sá, S. L. & Costa, A. & Fernandes, J. P. & Brito, A. G.2004. *Rejeição de águas residuais industriais na bacia do ave: situação de referência e análise de prospectiva*. 11º Encontro Nacional de Saneamento Básic, Universidade do Algarve (Faro), 12 a 15 de Outubro de 2004.12 pp.
- Organisation for economic co-operation and development (OCDE). 1992. 302 B: Zahn-Wellens/EMPA-Test.. *OCDE: guideline for testing of chemicals*. Switzerland: UNEP Publications. 8 pp.

- Organisation for economic co-operation and development SIDS (OCDE SIDSD). 2001. *N,N - Dimethylacetamide (DMAC) CAS Nº : 127 - 19 - 5* . SIDS initial assessment report for 13th SIAM, Bern (Switzerland), 6 - 9 November 2001. Switzerland: UNEP Publications. 95 pp.
- Portaria 732-A/96, do Ministério da Economia, da Saúde e do Ambiente, de 11 de Dezembro de 1996 – Aprova o Regulamento para a notificação de substâncias químicas e para a classificação, embalagem e rotulagem de substâncias perigosas, DIÁRIO DA REPÚBLICA, SÉRIE I– B.
- Ray, B. & Lamsam, A. & Annachhatre, A. P. 2006. *Treatment and management of wastewater from an acrylic fiber industry*. GMSARN International Conference on Sustainable Development: Issues and Prospects for GMS, 6 - 7 December 2006. 8 pp.
- Silva, C. M. P. 2002. *Tratamento alcalino e enzimático de fibras sintéticas*. Minho: Universidade do Minho. 104 pp.
- United States Department of Health and Human Services (USDHHS). 1997. ***Occupational Safety and Health Administration: Occupation Guideline for Dimethylamine***. National Institute for Occupational Safety and Health.
- Van Agteren, M. H. & Keuning, S. & Janssen D. B. 1998. *Handbook on biodegradation and biological treatment of hazardous organic compounds*. Netherlands: Kluwer Academic Publishers. 476 pp.
- Weinberger, C. B. 1996. *Synthetic Fiber Manufacturing*. Philadelphia: Drexel University. 43 pp.

Anexos

A. Ensaios DMAC

Tabela A.1 – Resultados ao longo do tempo para o carbono total dissolvido (CTD), carbono orgânico dissolvido (COD), sólidos suspensos totais (SST) e remoção percentual de carbono orgânico dissolvido para os ensaios de 50mg/L DMAC (C1) e 100mg/L DMAC (C2)

50 mg/L DMAC (C1)					100 mg/L DMAC (C2)			
Tempo (dias)	CTD (mg/L)	COD (mg/L)	SST (mg/L)	Remoção COD %	CTD (mg/L)	COD (mg/L)	SST (mg/L)	Remoção COD %
0	32,4	30,0	542		56,8	54,5	344	
1	36,5	32,0	314	-6,6	63,3	59,2	242	-8,7
2	34,2	29,3	300	2,5	60,5	56,1	216	-3,0
3	27,7	23,3	476	22,4	49,7	45,9	532	15,8
6	14,3	9,8	544	67,2	12,5	10,2	594	81,3
7	12,9	8,6	648	71,3	12,5	10,5	688	80,7
8	12,6	8,6	540	71,2	12,2	10,3	792	81,1
10	12,5	9,3	440	69,1	11,6	10,0	756	81,7
13	12,3	9,3	-	69,1	11,0	9,3	476	83,0
15	12,0	8,7	464	71,1	12,3	10,1	496	81,5

Tabela A.2 - Resultados ao longo do tempo para o carbono total dissolvido (CTD), carbono orgânico dissolvido (COD), sólidos suspensos totais (SST) e remoção percentual de carbono orgânico dissolvido para os ensaios de 500mg/L DMAC (C5) e 1 000mg/L DMAC (C3)

500 mg/L DMAC (C5)					1 000 mg/L DMAC (C3)			
Tempo (dias)	CTD (mg/L)	COD (mg/L)	SST (mg/L)	Remoção COD %	CTD (mg/L)	COD (mg/L)	SST (mg/L)	Remoção COD %
0	229,9	227,6	554		545,6	539,2	420	
1	224,1	219,8	1066	3,4	522,1	517,1	126	4,1
2	171,9	163,2	780	28,3	524,4	514,9	564	4,5
3	99,9	74,4	740	67,3	542,8	535,9	-	0,6
6	16,1	13,7	672	94,0	392,8	362,7	572	32,7
7	-	-	-	-	363,4	277,4	584	48,6
8	16,5	14,5	652	93,7	323,7	227,2	664	57,9
10	15,4	13,4	508	94,1	307,6	196,4	860	63,6
13	14,5	12,5	508	94,5	248,5	165,5	-	69,3
15	13,9	11,9	506	94,8	196,1	126,5	804	76,5
17					97,4	64,6	664	88,0
20					41,2	22,7	652	95,8

Tabela A.3 - Resultados ao longo do tempo para o carbono total dissolvido (CTD), carbono orgânico dissolvido (COD), sólidos suspensos totais (SST) e remoção percentual de carbono orgânico dissolvido para os ensaios de 2 000mg/L DMAC (C6) e 3 000mg/L DMAC (C4)

2 000 mg/L DMAC (C6)					3 000 mg/L DMAC (C4)			
Tempo (dias)	CTD (mg/L)	COD (mg/L)	SST (mg/L)	Remoção COD %	CTD (mg/L)	COD (mg/L)	SST (mg/L)	Remoção COD %
0	938,5	931,4	506		1523,5	1517,8	414	
1	963,3	954,7	636	-2,5	1615,5	1605,2	112	-5,8
2	920,7	908,7	644	2,4	1543,0	1532,4	484	-1,0
3	859,7	826,9	666	11,2	1705,0	1696,2	730	-11,8
6	518,1	377,5	1154	59,5	1592,5	1547,9	-	-2,0
7	-	-	-	-	1364,0	1251,3	760	17,6
8	520,1	382,3	986	59,0	1341,5	1174,6	856	22,6
10	458,0	329,9	658	64,6	1274,5	1103,2	892	27,3
13	453,2	322,3	598	65,4	1217,0	1053,8	856	30,6
15	405,2	266,7	492	71,4	1135,2	950,5	812	37,4
17	508,5	329,2	476	64,7	1095,2	906,4	-	40,3
20	371,9	251,4	428	73,0	1167,8	970,7	806	36,0

B. Ensaios DMAC + DMA

Tabela B.1 - Resultados ao longo do tempo para o carbono total dissolvido (CTD), carbono orgânico dissolvido (COD), sólidos suspensos totais (SST) e remoção percentual de carbono orgânico dissolvido para os ensaios de 50mg/L DMAC + 15mg/L DMA (DD1) e 100mg/L DMAC + 30mg/L DMA (DD2)

50 mg/L DMAC + 15 mg/L DMA (DD1)					100 mg/L DMAC + 30 mg/L DMA (DD2)			
Tempo (dias)	CTD (mg/L)	COD (mg/L)	SST (mg/L)	Remoção COD %	CTD (mg/L)	COD (mg/L)	SST (mg/L)	Remoção COD %
0	37,7	36,1	576		70,2	68,5	552	
1	35,0	27,0	574	25,1	76,9	68,3	588	0,2
2	22,0	14,0	616	61,3	73,6	64,8	548	5,3
3	11,3	5,7	586	84,1	62,2	52,2	548	23,7
6	8,8	6,4	586	82,3	12,4	6,2	546	91,0
8	7,4	5,4	572	85,2	8,1	5,5	540	92,0

Tabela B.2 - Resultados ao longo do tempo para o carbono total dissolvido (CTD), carbono orgânico dissolvido (COD), sólidos suspensos totais (SST) e remoção percentual de carbono orgânico dissolvido para os ensaios de 1 000mg/L DMAC + 15mg/L DMA (DD3) e 3 000mg/L DMAC + 30mg/L DMA (DD4)

1 000 mg/L DMAC + 15 mg/L DMA (DD3)					3 000 mg/L DMAC + 30 mg/L DMA (DD4)			
Tempo (dias)	CTD (mg/L)	COD (mg/L)	SST (mg/L)	Remoção COD %	CTD (mg/L)	COD (mg/L)	SST (mg/L)	Remoção COD %
0	524,1	518,5	466		1522,0	1516,3	502	
1	522,7	515,1	492	0,7	1523,0	1513,2	504	0,2
2	519,5	512,8	448	1,1	1595,0	1589,9	480	-4,9
3	487,5	480,1	486	7,4	1627,0	1618,4	496	-6,7
4	368,7	324,6	618	37,4	1531,5	1521,6	506	-0,4
7	102,5	35,4	692	93,2	1209,0	1036,9	784	31,6
9	80,2	28,4	608	94,5	1044,9	841,1	732	44,5
11					868,3	657,0	740	56,7
14					868,4	621,9	686	59,0
16					769,5	533,9	668	64,8
18					642,6	408,2	658	73,1
21					479,2	305,3	560	79,9
23					440,8	272,7	518	82,0

C. Ensaios DMAC + AN

Tabela C.1 - Resultados ao longo do tempo para o carbono total dissolvido (CTD), carbono orgânico dissolvido (COD), sólidos suspensos totais (SST) e remoção percentual de carbono orgânico dissolvido para os ensaios de 1 000mg/L DMAC + 20mg/L AN (DA1) e 3 000mg/L DMAC + 50mg/L AN (DA2)

1 000 mg/L DMAC + 20 mg/L AN (DA1)					3 000 mg/L DMAC + 50 mg/L AN (DA2)			
Tempo (dias)	CTD (mg/L)	COD (mg/L)	SST (mg/L)	Remoção COD %	CTD (mg/L)	COD (mg/L)	SST (mg/L)	Remoção COD %
0	533,5	528,6	464		1530,0	1525,2	504	
1	533,9	528,2	460	0,1	1554,0	1547,6	490	-1,5
2	521,2	515,2	462	2,5	1553,5	1546,9	454	-1,4
3	478,8	452,8	522	14,3	1553,0	1508,6	498	-1,4
4	401,3	353,6	536	33,1	1522,0	1504,1	590	1,4
7	249,0	189,4	550	64,2	1163,0	990,9	680	35,0
9	225,4	173,8	566	67,1	1046,6	867,6	718	43,1
11	172,6	114,8	498	78,3	958,6	748,5	770	50,9
14	116,4	66,9	488	87,4	798,3	587,8	714	61,5
16	70,2	39,7	486	92,5	784,2	566,6	704	62,9
18	60,7	32,4	464	93,9	779,8	559,1	660	63,3
21					647,6	475,2	580	68,9
23					625,5	454,8	546	70,2

Tabela C.2 - Resultados ao longo do tempo para o carbono total dissolvido (CTD), carbono orgânico dissolvido (COD), sólidos suspensos totais (SST) e remoção percentual de carbono orgânico dissolvido para os ensaios de 25mg/L DMAC + 2mg/L DMA (DA3)

25 mg/L DMAC + 2 mg/L AN (DA3)				
Tempo (dias)	CTD (mg/L)	COD (mg/L)	SST (mg/L)	Remoção COD %
0	23,3	21,0	444	
1	21,0	17,5	484	16,8
2	20,9	16,8	480	20,2
3	20,9	16,6	480	20,0
6	8,4	3,2	506	84,7
8	8,9	4,4	444	79,2
10	8,4	4,4	-	79,1
13	7,2	4,4	452	79,0
15	7,0	4,4	452	79,0

D. Ensaios DMAC + DMA + AN

Tabela D.1 - Resultados ao longo do tempo para o carbono total dissolvido (CTD), carbono orgânico dissolvido (COD), sólidos suspensos totais (SST) e remoção percentual de carbono orgânico dissolvido para os ensaios de 25mg/L DMAC + 7,5mg/L DMA + 2mg/L AN (DDA1) e 500mg/L DMAC + 7,5mg/L DMA + 20mg/L AN (DDA2)

25 mg/L DMAC + 7,5 mg/L DMA + 2 mg/L AN (DDA1)					500 mg/L DMAC + 7,5 mg/L DMA + 20 mg/L AN (DDA2)			
Tempo (dias)	CTD (mg/L)	COD (mg/L)	SST (mg/L)	Remoção COD %	CTD (mg/L)	COD (mg/L)	SST (mg/L)	Remoção COD %
0	25,7	23,5	464		274,9	268,9	472	
1	27,5	23,5	470	-0,04	268,7	260,9	482	3,0
2	24,0	19,2	494	18,3	251,5	242,7	496	9,8
3	22,4	17,6	494	25,2	240,8	229,5	506	14,7
6	15,1	7,9	498	66,4	137,9	84,4	564	68,6
8	16,7	7,0	-	70,3	63,7	21,7	568	91,9
10	18,7	6,6	496	71,9	53,5	19,6	588	92,7
13	16,1	6,0	496	74,4	35,9	10,0	-	96,3
15	10,6	3,5	518	85,3	32,6	9,5	582	96,5

Tabela D.2 - Resultados ao longo do tempo para o carbono total dissolvido (CTD), carbono orgânico dissolvido (COD), sólidos suspensos totais (SST) e remoção percentual de carbono orgânico dissolvido para os ensaios de 1 500mg/L DMAC + 15mg/L DMA + 50mg/L AN (DDA3)

1 500 mg/L DMAC + 15 mg/L DMA + 50 mg/L AN (DDA3)				
Tempo (dias)	CTD (mg/L)	COD (mg/L)	SST (mg/L)	Remoção COD %
0	790,3	783,9	478	
1	802,6	795,1	496	-1,4
2	768,6	760,2	508	3,0
3	753,2	742,2	508	5,3
6	580,4	493,2	668	37,1
8	284,9	155,5	760	80,2
10	121,8	32,5	764	95,9
13	84,6	28,8	648	96,3
15	69,8	31,4	598	96,0